HENRY LIBRARY
SEP 13 1932

NEUE FOLGE · BAND 134 · HEFT 9–12

JOURNAL

FÜR

PRAKTISCHE

CHEMIE

GEGRÜNDET VON OTTO LINNÉ ERDMANN

FORTGESETZT VON HERMANN KOLBE UND E. v. MEYER

HERAUSGEGEBEN VON

J. BREDT, A. DARAPSKY
K. ELBS, H. MEERWEIN, P. PFEIFFER
B. RASSOW

GESCHÄFTSFÜHRENDER HERAUSGEBER

Prof. Dr. B. RASSOW, LEIPZIG

LEIPZIG

VERLAG VON JOHANN AMBROSIUS BARTH

SALOMONSTRASSE 18b

Bestellungen auf das „Journal" werden von allen Buchhandlungen und von der Verlagsbuchhandlung angenommen. Der Abbonnementspreis beträgt pro Band (12 Hefte) im In- und Auslande Rm. 15.— zuzügl. Porto bei direkter Zusendung für das Inland Rm. —.60, für das Ausland Rm. —.60

Ausgegeben am 27. August 1932

Inhalt

Seite

Mitteilung aus dem Chem. Institut der Universität Bonn, Anorg. Abteilung

Heinrich Rheinboldt, Friedrich Mott und Erwin Motzkus: Tertiäres Butylmercaptan. Mit 2 Figuren 257

Mitteilung aus dem Chemischen Laboratorium der Universität Heidelberg

R. Stollé: Über Tetrazolabkömmlinge. (Nach Versuchen von K. Ehrmann, D. Rieder, H. Wille, H. Winter und F. Henke-Stark) 282

Mitteilungen aus dem Chemischen Institute der Universität Breslau

Heinrich Biltz und Heinz Pardon: Über die Acetylierung der Harnsäuren 310

Heinrich Biltz und Heinz Pardon: Umsetzungen der 3,9-Dimethyl-7-acetyl-harnsäure 335

Autorenregister 353
Sachregister 356
Formelregister 371

Wiederabdruck der im Journal für praktische Chemie veröffentlichten Abhandlungen ohne vorherige Genehmigung ist nicht gestattet.

Für die Aufnahme von Dissertationen gelten besondere Bedingungen, die vom Verlag bekanntgegeben werden.

Manuskripte sind zu senden an den
Verlag von Johann Ambrosius Barth, Leipzig C 1, Salomonstr. 18b

Journal für praktische Chemie

N. F. Band 134, Heft 9—12 August 1932

Mitteilung aus dem Chemischen Institut der Universität Bonn, Anorgan. Abteilung

Tertiäres Butylmercaptan

Von **Heinrich Rheinboldt, Friedrich Mott** und **Erwin Motzkus**

Mit 2 Figuren

(Eingegangen am 14. Juni 1932)

Tertiäre aliphatische Mercaptane sind so gut wie unbekannt. Durch Erhitzen von tertiärem Butyljodid mit Zinksulfid hat Dobbin[1]) tertiäres Butylmercaptan neben anderen undefinierten Reaktionsprodukten erhalten und nach demselben Verfahren haben wir außerdem seinerzeit das tertiäre Amylmercaptan dargestellt.[2]) Dieses kostspielige und hinsichtlich der Ausbeute an Mercaptan äußerst unvorteilhafte Verfahren veranlaßte uns, tertiäre Mercaptane nach einer anderen Methode herzustellen, die uns diese wohlfeiler und in für unsere Untersuchungen ausreichender Menge zu gewinnen erlaubte. Wir wählten den Weg über die Schwefelung der Grignardverbindungen, indem wir uns hierbei auf die systematischen Untersuchungen von Henry Gilman[3]) über die Darstellung von tertiär-Alkyl-magnesiumhaliden stützen konnten. So haben wir bisher tertiäres Butyl- und tertiäres Amylmercaptan in größeren Mengen mit befriedigender Ausbeute dargestellt.[4]) In dieser Mitteilung soll die Rede sein vom tertiären Butylmercaptan, seinen Derivaten und Oxydationsprodukten.

[1]) L. Dobbin, Journ. Chem. Soc. London **57**, 639 (1890); Chem. Zentralbl. **1890**, II, 232; Jahrb. **43**, 1132 (1890).

[2]) Ber. **59**, 1311 (1926); dies. Journ. **130**, 133 (1931).

[3]) H. Gilman u. E. A. Zoellner, Journ. Americ. Chem. Soc. **50**, 425 (1928); Chem. Zentralbl. **1928**, I, 1846; Rec. Trav. Chim. Pays-Bas **47**, 1058 (1928); Chem. Zentralbl. **1929**, I, 869; Rec. Trav. Chim. Pays-Bas **48**, 593, Anm. 3 (1929).

[4]) Nach derselben Methode wurde tertiäres Butylselenmercaptan erhalten.

Die Darstellungsmethode tertiärer Mercaptane wurde im Jahre 1929 mit Herrn Dr. phil. E. Motzkus ausgearbeitet; die in dieser Abhandlung mitgeteilten präparativen Untersuchungen wurden größtenteils mit Herrn Mott ausgeführt. An der systematischen Überprüfung der Darstellungsmethode des Mercaptans beteiligten sich die Lehramtskandidaten Karl Lindscheid und Werner Kirsch in ihren Staatsexamensarbeiten.

Der Justus Liebig-Gesellschaft zur Förderung des chemischen Unterrichts danken wir für die Bewilligung einer Liebig-Assistentur an Herrn Dr. Motzkus.

Darstellung des Mercaptans

Die Darstellung des Mercaptans zerfällt in drei Arbeitsgänge:

1. Die Darstellung der Grignardverbindung,
2. die Schwefelung der Grignardverbindung,
3. die Zersetzung des Organo-mercapto-magnesium-halids.

Aus der resultierenden ätherischen Lösung läßt sich das Mercaptan infolge seiner großen Flüchtigkeit jedoch nicht durch fraktionierte Destillation gewinnen. Daher schließen sich zwei weitere Arbeitsgänge an: 4. Das Mercaptan wird aus der Lösung als Quecksilbermercaptid ausgefällt. Dieses kann für eine Reihe von Umsetzungen unmittelbar als Ausgangsmaterial verwendet werden. Soll das freie Mercaptan isoliert werden, so geschieht dies: 5. am besten durch Umsatz des Quecksilbermercaptids mit flüssigem Schwefelwasserstoff.

Zu den einzelnen Arbeitsgängen ist folgendes zu bemerken: Um eine möglichst hochprozentige Grignardlösung zu erhalten, ist eine Reihe von Faktoren zu berücksichtigen. Die Ausbeute an tertiär-Butyl-magnesium-halid ist abhängig

1. von der Qualität, dem Dispersitätsgrad und der Quantität des Magnesiums,
2. von der Art und Beschaffenheit des tertiär-Butylhalids,
3. von der Beschaffenheit und der relativen Menge des Äthers im Verhältnis zur eingesetzten Menge des tertiär-Butylhalids,
4. von der Reaktionstemperatur,
5. von der Art der Zugabe des Halogenalkyls zu dem Magnesium und der Reaktionsdauer,
6. von der Art der Durchmischung der Reaktionsteilnehmer,

7. von der Fernhaltung von Feuchtigkeit und Luft (O_2 und CO_2),
8. von der absoluten Menge der Reaktionsteilnehmer (Größe des Ansatzes).

Wir verwenden reines, feinverteiltes Magnesiumpulver (F. F. 21 der I. G. Farbenindustrie A. G.), etwa $1^1/_2$ Grammatome auf 1 Mol. tertiär-Butylhalid.

Die besten Ausbeuten liefert tertiär-Butyl-chlorid. Dieses wird aus dem Handelsprodukt reindestilliert (Sdp. 51° bei 760 mm Hg) und über wasserfreiem Kaliumcarbonat aufbewahrt.

Die Reinheit des Äthers spielt eine große Rolle. Am besten bewährte sich aether pro narcosi, der mit Natrium behandelt und über Natriumdraht aufbewahrt wird.

Nach den Untersuchungen von Gilman ist die günstigste Äthermenge für die Darstellung von tertiär-Alkyl-magnesiumhaliden 7—8 Mol. pro Mol. Halogenalkyl bei Ansätzen von 0,1 Mol. tertiär-Alkylhalid; bei größeren Ansätzen (1—2 Mol.) kann die Äthermenge auf 6 Mol. herabgesetzt werden. Wir richteten uns nach diesen Angaben und verwenden auf 150 g tertiär-Butylchlorid 1000 ccm Äther.

Im Gegensatz zu Bouveault[1]), der eine Reaktionstemperatur von 5—15° vorschreibt, ist es nach Gilman günstiger, das Reaktionsgemisch im schwachen Sieden zu halten.

Sehr ausschlaggebend für die Ausbeute an Grignardverbindung ist die Geschwindigkeit der Zugabe der ätherischen Butylchloridlösung zu dem Magnesium. Gilman erzielte die höchste Ausbeute bei einer Zugabe von 0,7 ccm pro Minute; bei schnellerer oder langsamerer Zugabe nahm die Ausbeute ab. Wir bedecken das Magnesiumpulver gerade mit Äther und lassen pro Minute durchschnittlich 55—60 Tropfen der Butylchloridlösung zufließen.

Es wurde für möglichst intensive Durchmischung des Magnesiums mit der ätherischen Butylchloridlösung gesorgt. Feuchtigkeit in der Apparatur sowie Feuchtigkeitszutritt bei

---

[1]) L. Bouveault, Compt. rend. 138, 1108 (1904); Chem. Zentralbl. 1904, I, 1644; vgl. auch W. Madelung u. Friedr. Völker, dies. Journ. [2] 115, 40 (1927).

der Zugabe der Materialien wurde peinlichst ausgeschlossen und die Grignardierung in einer Wasserstoffatmosphäre durchgeführt.

Kleine Ansätze liefern eine geringere Ausbeute als größere. Wir arbeiten daher nur noch mit Einsätzen von 150 g Butylchlorid und erzielen hierbei stets eine Ausbeute an tertiär-Butyl-magnesium-chlorid von 90% d. Th. und darüber.

Für die Schwefelung der Grignardverbindung ist zu beachten, daß nach den Untersuchungen von H. Wuyts[1]) zwecks Vermeidung der Bildung von Nebenprodukten (Disulfid u. a.) nur 0,8 g-Atom Schwefel auf 1 Mol. Organo-magnesium-halid angewendet werden dürfen und die Operation in Wasserstoffatmosphäre durchzuführen ist. Daher muß das Volumen der Grignardlösung und in einem aliquoten Teil ihr Gehalt an tertiär-Butyl-magnesium-chlorid ermittelt werden. Hierfür verwenden wir die von Gilman[2]) ausgearbeitete „Säuretitrationsmethode", die entsprechend der Reaktionsgleichung

$$2\,C_4H_9MgCl + H_2SO_4 \longrightarrow 2\,C_4H_{10} + MgCl_2 + MgSO_4$$

die gebildete Menge Butyl-magnesium-chlorid zu berechnen gestattet. Der Schwefel wurde durch Umkrystallisieren aus Schwefelkohlenstoff gereinigt, möglichst feingepulvert und über Phosphorpentoxyd und A-Kohle getrocknet und aufbewahrt.

Die Zersetzung der Grignardverbindung durch Wasser und Schwefelsäure hat in der Kälte und langsam zu erfolgen.

Zur praktischen Durchführung der geschilderten Operationen verwenden wir eine zusammenhängende Apparatur, die es gestattet, die erforderlichen Manipulationen unter völligem Luft- und Feuchtigkeitsausschluß in trockener Wasserstoffatmosphäre auszuführen.

Apparatur. Die Apparatur (Fig. 1) besteht aus zwei weithalsigen Rundkolben A_I und A_{II} von 2 Liter Fassungs-

---

[1]) H. Wuyts, Bull. Soc. Chim. France [4] **5**, 405 (1909); Chem. Zentralbl. **1909**. II, 193.

[2]) H. Gilman, P. D. Wilkinson, W. P. Fishel u. C. H. Meyers, Journ. Americ. Chem. Soc. **45**, 150 (1923); Chem. Zentralbl. **1923**, III, 735. — H. Gilman, E. A. Zoellner u. J. B. Dickey, Journ. Americ. Chem. Soc. **51**, 1576 (1929); Chem. Zentralbl. **1929**, II, 293. — Gilman u. Ch. H. Meyers, Rec. Trav. Chim. Pays-Bas **45**, 314 (1926); Chem. Zentralbl. **1926**, II, 801.

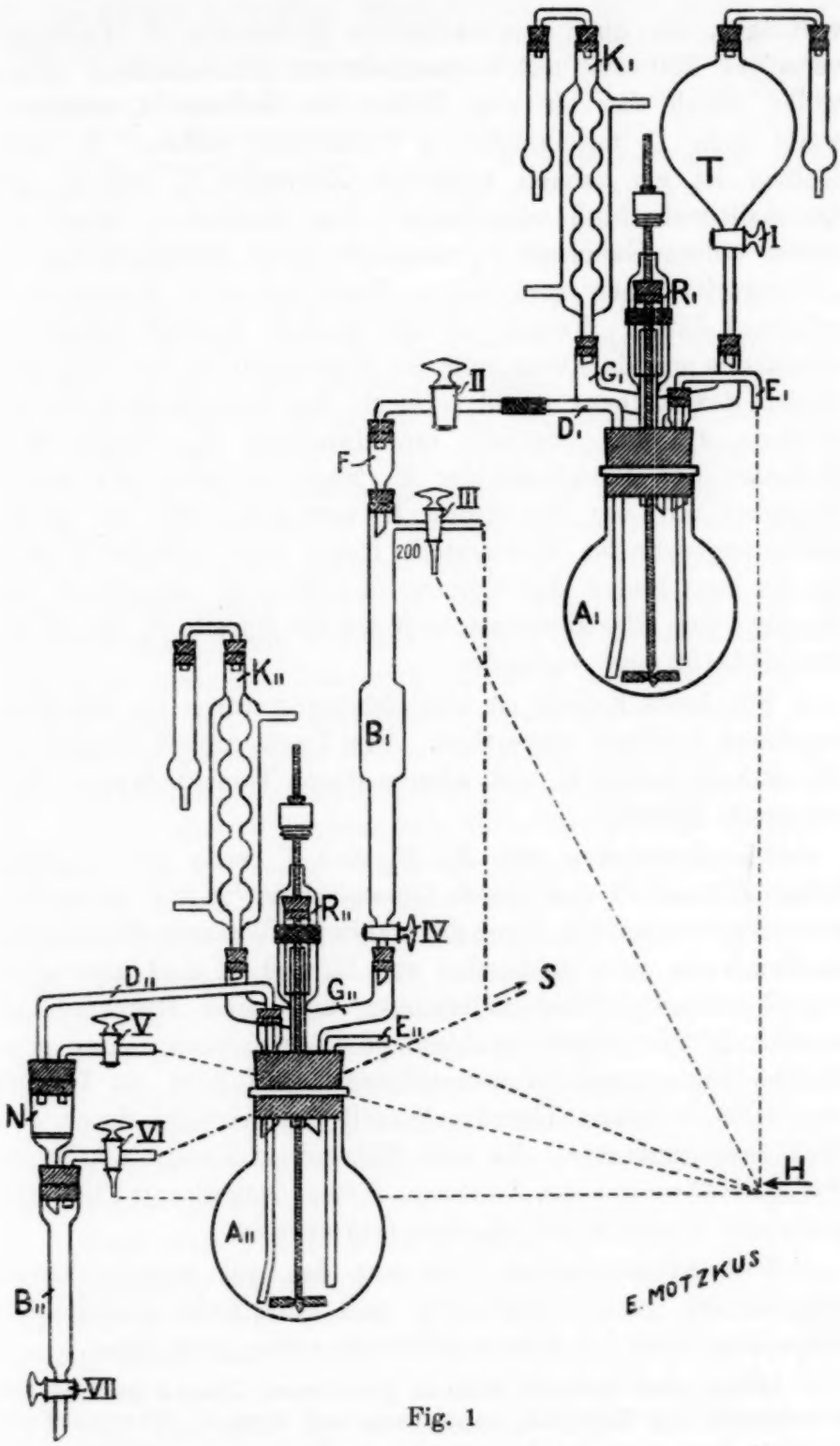

K I
T
I
R I
G I
E I
II
D I
F
III
200
A I
K II
B I
R II
IV
D II
G II
S
V
E II
N
VI
H
A II
B II
VII
E. MOTZKUS

Fig. 1

vermögen, die über eine kalibrierte Meßbürette B_I (Fassungsvermögen 200 ccm) mit vorgeschaltetem Filtrierrohr F (Glaswolle) durch das bis zum Boden des Kolbens A_I reichende weite Rohr D_I miteinander in Verbindung stehen. In beide Kolben ist ein schnell laufendes Rührwerk R_I und R_{II} mit Quecksilberabschluß eingeführt. Der Kolben A_I trägt auf einem weiten Gabelrohr G_I einerseits einen Rückflußkühler K_I, andererseits einen geräumigen Tropftrichter T (Fassungsvermögen 1 Liter). Ferner ist ein kleiner Vorstoß eingeführt, durch den ein Zuleitungsrohr für Wasserstoff E_I bis nahe zum Boden des Kolbens reicht. Durch den Verschlußstopfen des Kolbens A_{II} geht ebenfalls ein Gabelrohr G_{II}, dessen einer Schenkel den Rückflußkühler K_{II} trägt, während der andere Schenkel mit der Meßbürette B_I verbunden ist. E_{II} ist ein Einleitungsrohr für Wasserstoff. Durch einen kleinen Vorstoß ist bis zum Boden des Kolbens das Rohr D_{II} eingeführt, das ihn über eine Glassinternutsche N mit der Bürette B_{II} (Fassungsvermögen 30 ccm) verbindet.

Für beide Kolben ist eine Erhitzung durch ein elektrisch heizbares Luftbad vorgesehen. Die Trockenrohre werden mit Natronkalk beschickt und können durch Verschlußkappen verschlossen werden.

Die Rohrenden von E_I, E_{II} und V sowie die Dreiweghähne *III* und *VI* sind durch Gummischläuche mit einem Gasverteiler H verbunden, durch den wahlweise Wasserstoff zugeleitet werden kann. Die Rohrenden von *III* und *VI* sind über einen ausreichenden Feuchtigkeitsschutz und eine Druckregulierflasche an eine Wasserstrahlpumpe angeschlossen. Der einer Bombe entnommene Wasserstoffstrom geht über ein T-Stück einerseits zu einem Überdruckventil, andererseits durch eine Reinigungsapparatur, die mit Silbernitratlösung, alkalischer Pyrogallollösung, konz. Kalilauge, festem Ätzkali und Phosphorpentoxyd beschickt ist, zu dem Gasverteiler.

Der Arbeitsgang. Die aus den gut vorgetrockneten Einzelteilen zusammengesetzte und sorgfältig abgedichtete Apparatur wird im Wasserstoffstrom scharf getrocknet.

Hierzu wird zunächst Hahn *II* geschlossen, Hahn *I* geöffnet, das Trockenrohr des Kühlers K_I verschlossen und durch E_I Wasserstoff eingeleitet; dann wird das Trockenrohr des Trichters T verschlossen und

das des Kühlers K_I geöffnet. Später werden die Hähne *II* und *IV* geöffnet, das Trockenrohr bei K_I verschlossen, so daß der Wasserstoff bei K_{II} entweicht; zugleich wird auch Hahn *III* für den Wasserstoff freigegeben. Darauf werden die Hähne *III* und *IV* sowie das Trockenrohr bei K_{II} geschlossen und nach Öffnen von Hahn *VII* durch E_{II} Wasserstoff zugeleitet. Dann wird die Wasserstoffzufuhr bei E_{II} abgestellt und nacheinander durch *V* und Hahn *VI* Wasserstoff eingeleitet. Schließlich werden alle Hähne geschlossen und die Wasserstoffzufuhr nach E_I und E_{II} geöffnet, so daß die Apparatur unter Wasserstoffdruck steht.

Darstellung der Grignardverbindung. Wenn die Apparatur in allen Teilen vollkommen getrocknet ist, wird das Rohr E_I herausgenommen und durch den zugehörigen Vorstoß das Magnesiumpulver (60 g) in den Kolben A_I eingefüllt; es werden einige Körnchen Jod und so viel Äther zugegeben, daß das Magnesium gerade davon bedeckt ist. Dann wird das Wasserstoffeinleitungsrohr E_I wieder eingesetzt. Die Hauptmenge des Äthers (insgesamt 1000 ccm) füllt man mit dem tertiär-Butylchlorid (150 g) in den Tropftrichter *T* und läßt zunächst etwa 5 ccm zufließen. Sobald die Reaktion eingesetzt hat, setzt man das Rührwerk in Gang und schaltet Kühler und Heizung ein; letztere wird so reguliert, daß sich der Äther dauernd in schwachem Sieden befindet. Die weitere Zugabe der ätherischen Butylchloridlösung wird so eingestellt, daß pro Minute 55—60 Tropfen zulaufen. Der gesamte Umsatz erfordert etwa 9 Stunden. In Zwischenräumen von ungefähr je 1 Stunde kontrolliert man den Verlauf der Reaktion, indem man 1—2 ccm der Butylchloridlösung auf einmal zugibt; dann muß, wenn die Reaktion noch normal in Gang ist, die Anzahl der pro Zeiteinheit aus dem Kühler zurückfallenden Tropfen erheblich zunehmen. Wenn die gesamte Butylchloridlösung zugegeben ist, hält man Rührung und Heizung noch $^1/_4$ Stunde in Gang, dann stellt man beide ab und läßt erkalten. Während der gesamten Dauer der Grignardierung wird durch den Kolben Wasserstoff geleitet.

Nach dem Erkalten der Lösung und dem Absetzen des überschüssigen Magnesiums wird Hahn *IV* geschlossen, Hahn *II* geöffnet und durch Ansaugen bei *III* ein Teil der Grignardlösung durch das Filter *F* in die Bürette B_I gebracht. Nach Schließen von Hahn *II* und Aufhebung des Unterdrucks durch Freigabe von Hahn *III* für Wasserstoff wird das Volumen der

filtrierten Lösung bestimmt und diese nach Öffnen von Hahn *IV* und des Verschlußstückes an K_{II} durch den Wasserstoff in den Kolben A_{II} gedrückt. Auf diese Weise wird die gesamte Grignardlösung nach Filtration und Bestimmung ihres Volumens in den Kolben A_{II} übergeführt. Darauf wäscht man den Rückstand im Kolben A_I unter kräftigem Rühren zweimal mit absolutem Äther aus, den man auf dieselbe Art unter Bestimmung des Volumens in den Kolben A_{II} bringt.

Ist die gesamte Grignardlösung mit dem Waschäther in den Kolben A_{II} übergeführt, dann wird Hahn *IV* geschlossen, durch E_{II} Wasserstoff zugeleitet und die Grignardlösung zur Ausgleichung von Konzentrationsunterschieden kräftig durchgerührt. Dann hebert man durch Ansaugen bei *VI* etwa 15—20 ccm der Grignardlösung durch das Filter *N* in die Bürette B_{II}. Nach Aufhebung des Unterdrucks durch Zuleiten von Wasserstoff bei *V* wird die Bürette mit Filter und dem Rohr D_{II} aus dem Vorstoß entfernt und dieser durch einen Stopfen verschlossen.

Der Inhalt der Bürette dient zur Bestimmung der Konzentration der Grignardlösung. Man läßt das abgelesene Volumen der Lösung in einen Erlenmeyerkolben in etwa 50 ccm Wasser ausfließen, spült die Bürette mit einer bestimmten Menge von etwa 0,5 n-Schwefelsäure und destilliertem Wasser gut aus, erhitzt unter Zugabe eines abgemessenen Volumens von etwa 0,5 n-Schwefelsäure, bis eine vollkommen klare Lösung vorliegt, und titriert nach Zusatz von Phenolphthalein die überschüssige Schwefelsäure mit etwa 0,5 n-Natronlauge in der Hitze zurück. Aus der verbrauchten Menge Schwefelsäure errechnet sich unter Berücksichtigung des Gesamtvolumens der Grignardlösung deren Gehalt an tertiär-Butyl-magnesium-chlorid.

Schwefelung der Grignardverbindung. Unter kräftigem Rühren und ununterbrochenem Zuleiten von Wasserstoff trägt man den Schwefel (80% der theoretisch erforderlichen Menge) in kleinen Anteilen langsam in die Grignardlösung ein. Hierzu wird auf den kleinen Vorstoß des Kolbens A_{II} ein Stopfen aufgesetzt, durch den ein kurzes weites Glasrohr hindurchgeht. Dieses ist durch ein kurzes Schlauchstück mit dem Schwefelbehälter so verbunden, daß es möglich ist, ihn nach

Bedarf zum Eintragen des Schwefels in Verlängerung des Glasrohres hochzuheben oder an der Kolbenwand herunterhängen zu lassen. Als Behälter für den Schwefel erwies sich ein größerer Vorstoß sehr brauchbar, der an seinem Ende durch einen Stopfen verschlossen ist, durch den ein langer Eisendraht hindurchgeführt wird, mit dem man dem Durchfallen des Schwefels in den Kolben gegebenenfalls nachhelfen kann. Die Lösung darf sich nicht bis zum Sieden erhitzen. Die Schwefelung erfordert $5^1/_2$—6 Stunden. Nach beendetem Eintragen des Schwefels läßt man über Nacht unter Wasserstoffdruck (K_{II} verschlossen) stehen und erhitzt am nächsten Morgen unter Rühren etwa $^1/_2$ Stunde zum Sieden.

Zersetzung des Butyl-mercapto-magnesium-chlorids. Der Kolben wird vollkommen in Eis eingebettet, die Bürette B_I wird entfernt und an ihrer Stelle ein geräumiger Tropftrichter mit Eiswasser auf das Gabelrohr G_{II} aufgesetzt. Unter flottem Rühren läßt man das Eiswasser so langsam zutropfen, daß aus dem Kühler kein kondensierter Äther zurücktropft. Ist die Zersetzung beendet, dann läßt man durch den Trichter eisgekühlte verdünnte Schwefelsäure zulaufen, bis eine klare Lösung entstanden ist. Die ätherische Schicht wird von der wäßrigen Lösung getrennt und im gut verschlossenen Kolben über Natriumsulfat getrocknet.

Fällung des Butyl-quecksilber-mercaptids. Aus der ätherischen Lösung läßt sich das Mercaptan durch fraktionierte Destillation nicht abtrennen. Die Lösung wird aber trotzdem einer Destillation unterworfen, da die Nebenprodukte der Reaktion im Vorlauf und Rückstand verbleiben und man als mittlere Fraktion eine reine Mercaptanlösung erhält. Die Destillation wird im Wasserbad vorgenommen mit gut wirkendem Kühler und fest angeschlossener Vorlage. Zu Beginn wechselt man die Vorlage nach je 5 ccm übergegangenen Destillats, das man durch Zugabe einer methylalkoholischen Quecksilbercyanidlösung prüft. Aus den ersten Anteilen erhält man eine schwarze Fällung, die größtenteils aus Quecksilbersulfid besteht, dann braun, orange und gelb gefärbte Niederschläge unbekannter Zusammensetzung. Erst wenn die Fällung mit Quecksilbercyanid rein weiß ausfällt, fängt man das Destillat in einer großen an den Kühler an-

geschlossenen, mit Eiswasser gekühlten Vorlage auf, an die ein Intensivverdichtungsgefäß angeschlossen ist, das sich in einem Eis–Kochsalzgemisch befindet. Zum Schluß wird das Wasserbad bis zum Sieden erhitzt, bis kein Destillat mehr übergeht. Es hinterbleibt ein geringer öliger Rückstand, der neben anderen Stoffen unbekannter Natur das Disulfid enthält. Aus der ätherischen Mercaptanlösung fällt man das Mercaptid durch Zugabe einer konz. methylalkoholischen Quecksilbercyanidlösung aus, wäscht es nach dem Abfiltrieren zunächst gründlich mit Wasser, dann mit Alkohol und Äther und trocknet im Vakuum. Das Quecksilbermercaptid fällt unmittelbar rein an; Schmp. 159—160°.

Man muß eine Ausbeute an Mercaptid erhalten, deren Gewicht mindestens dem Gewicht des eingesetzten Butylchlorids gleich ist; entsprechend 61% der Theorie. Bei gut geleiteter Operation erhält man etwas mehr, etwa 67—68% der Theorie. Das in den Vorläufen und dem Rückstand noch enthaltene Mercaptan ist in diesen Ausbeuten nicht inbegriffen. Aus den vereinigten Fällungen der Vorläufe erhält man das darin enthaltene Quecksilbermercaptid durch Extraktion mit siedendem Benzol unmittelbar in reinem Zustand.

Isolierung des freien Mercaptans. Zur Umsetzung des Quecksilbermercaptids mit flüssigem Schwefelwasserstoff bedient man sich der in Fig. 2 dargestellten Apparatur. Der einem Kippschen Apparat entnommene Schwefelwasserstoff passiert eine Waschflasche mit Wasser und zwei Trockentürme, von denen der erste Calciumchlorid, der zweite Phosphorpentoxyd enthält, und gelangt dann in das Reaktionsgefäß *R*, das sich in einem Weinholdschen Gefäß befindet. An das Reaktionsgefäß schließt sich ein absteigender Spiralkühler an. Das untere, verjüngte Ende der Kühlspirale ist über ein T-stück einerseits mit einer Auffangampulle, andererseits mit einem Intensivverdichtungsgefäß verbunden, an das sich ein Chlorcalciumrohr und ein kleiner Blasenzähler (Glycerin) anschließen.

Man füllt das Mercaptid in das Reaktionsgefäß ein, kühlt dieses mit einer Kältemischung aus Kohlendioxydschnee und Aceton und kondensiert darin den Schwefelwasserstoff. Der Verlauf der Kondensation wird an dem Blasenzähler verfolgt.

Man verdichtet soviel Schwefelwasserstoff, bis sich in dem Reaktionsgefäß ein dickflüssiger schwarzer Brei gebildet hat. Dann läßt man einige Zeit in der Kälte stehen. Nach Kühlung des Spiralkühlers, der Auffangampulle und des Intensivverdichtungsgefäßes mit einem Eis–Kochsalzgemisch entfernt man das Weinholdsche Gefäß so weit von dem Reaktionsgefäß, daß

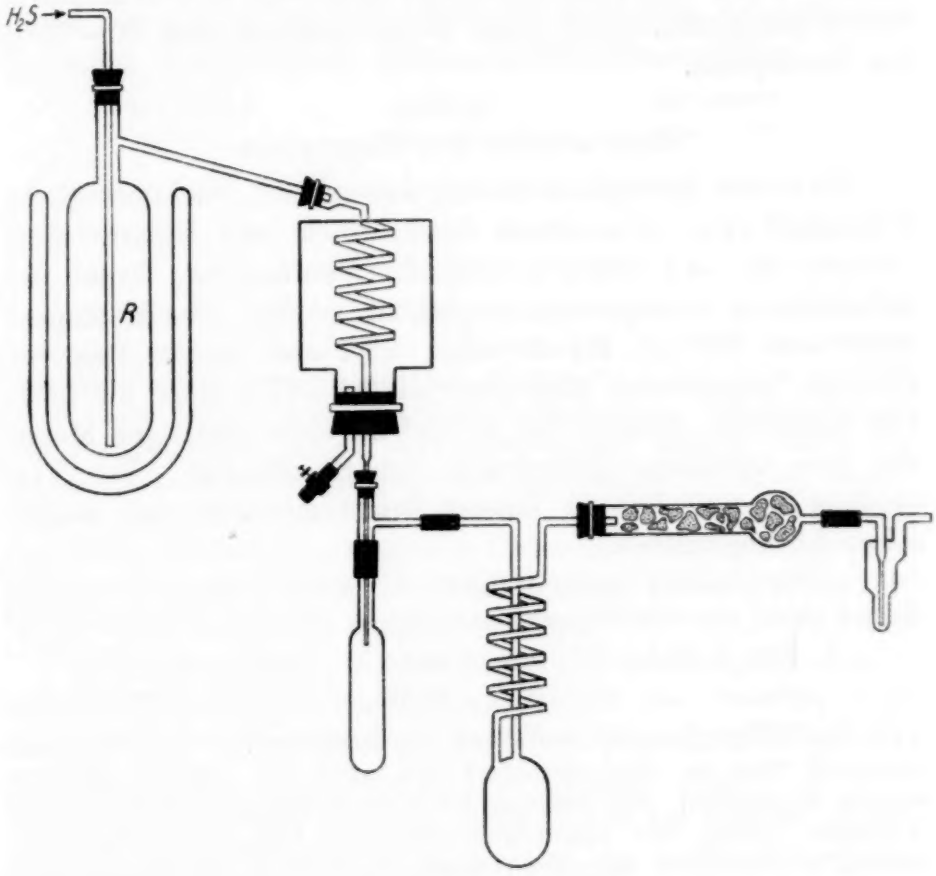


Fig. 2

der Schwefelwasserstoff ganz langsam absiedet. Hat der Durchgang von Schwefelwasserstoff durch den Blasenzähler nach völliger Entfernung des Weinhold-Gefäßes aufgehört, so leitet man zur Vertreibung der letzten Schwefelwasserstoffreste etwa 10 Minuten lang einen mäßigen Wasserstoffstrom durch die Apparatur. Darauf entfernt man das Gaseinleitungsrohr aus dem Reaktionsgefäß und setzt an dessen Stelle ein Thermometer ein. Die Kühlspirale wird nun mit Eiswasser gekühlt.

Durch Erhitzen des Gefäßes *R* in einem Wasserbad auf etwa 80° destilliert man das reine Mercaptan in eine vorgelegte frische Ampulle über. Ist diese gefüllt, so wird sie rasch gegen eine andere ausgetauscht und zugeschmolzen. Gegen Ende der Destillation steigert man die Temperatur des Wasserbades bis gegen 100°. Das gesamte Mercaptan geht konstant bei 64° über. Eine geringe Menge findet sich in dem Intensivverdichtungsgefäß. Auf diese Weise gewinnt man 70—75% des Mercaptans.

Eigenschaften des Mercaptans

Das reine Mercaptan ist eine wasserklare, leichtbewegliche Flüssigkeit von erheblichem Dampfdruck und widerlichstem Geruch, der sich selbst in stärkster Verdünnung, fernab der Arbeitsstätte, unangenehm bemerkbar macht. Das Mercaptan siedet bei 760 mm Hg zwischen 63,7 und 64,2°. Das von Dobbin angegebene Siedeintervall (65—67°) liegt zu hoch. Das Mercaptan erstarrt bei — 0,5° zu einer eisartigen Masse, die bei derselben Temperatur scharf schmilzt. Die Verbindung ist unlöslich in Wasser, leicht mischbar mit organischen Lösungsmitteln.

0,2431 g Subst.: 0,6281 g $BaSO_4$. — 0,3099 g Subst. in 17,748 g Benzol gaben eine Gefrierpunktserniedrigung von 0,950°.

$C_4H_{10}S$ (90,14)	Ber. S 35,57	Mol.-Gew. 90,2
	Gef. „ 35,49	„ 94,5

Das Mercaptan ist auffallend oxydationsbeständig. Von Luftsauerstoff wird es nicht verändert und auch von Oxydationsmitteln schwer angegriffen. Mit wäßriger Kupfersulfatlösung, einer 50 prozent. wäßrigen Lösung von Eisen(III)chlorid, einer Lösung von Eisen(III)-chlorid in 50 prozent. Essigsäure, durch ein Gemisch von Salpetersäure und Eisessig (1 : 1), eine verdünnte alkalische Lösung von Ferricyankalium sowie eine alkalische Perhydrol-lösung wird das Mercaptan nicht zum Disulfid oxydiert.

Mit Phenylisocyanat tritt das Mercaptan weder in der Kälte, noch bei längerem Erwärmen in Reaktion.

Auch der Versuch einer Kondensation des Mercaptans mit Aceton verlief negativ: In ein Gemisch von 10 g Mercaptan mit 3,5 g Aceton wurde zunächst in der Kälte, dann unter gelindem Erwärmen trockener Chlorwasserstoff eingeleitet. Weder hierbei, noch nach Zugabe von wasserfreiem Zinkchlorid trat eine Reaktion ein; das Mercaptan konnte aus dem Reaktionsgemisch nahezu quantitativ als Quecksilbermercaptid zurückgewonnen werden.

Mercaptide

Quecksilbermercaptid. Aus ätherischer oder alkoholischer Lösung des Mercaptans durch Zusatz einer methylalkoholischen Lösung von Quecksilber(II)cyanid in seidenglänzenden weißen Nadeln. Schmelzpunkt nach Umkrystallisieren aus Alkohol–Chloroform 159—160°. Das Mercaptid des tertiären Butyl-mercaptans besitzt damit den höchsten Schmelzpunkt unter den drei isomeren Butyl-quecksilbermercaptiden:

n-Butyl-	iso-Butyl-	tert.-Butyl-
85—86°	94—95°	159—160°

0,1059, 0,1924 g Subst.: 0,1303, 0,2355 g $BaSO_4$, 0,0649 g HgS.

$C_8H_{18}S_2Hg$ (378,87)	Ber. S 16,92		Hg 52,95
	Gef. „ 16,90, 16,81		„ 52,84

Das Mercaptid ist in der Kälte leicht löslich in Bromoform, in anderen Lösungsmitteln dagegen schwer löslich; für Benzol beträgt die Löslichkeit z. B. 1 g in etwa 86 g Benzol (15°). In der Hitze ist das Mercaptid leicht löslich in Pyridin, Toluol, Chloroform, Tetrachlorkohlenstoff, Äthylenbromid, Benzol, Xylol, Nitrobenzol, Tetralin, schwer löslich in Nitromethan, Isopropylalkohol, sehr schwer löslich in Methylalkohol, Äthylalkohol, Äther und Aceton.

Beim Einleiten von trockenem Chlorcyan in eine Aufschlämmung des Mercaptids (15 g) in absolutem Äther (100 ccm) tritt keine Umsetzung ein.

Die thermische Zersetzung des Quecksilbermercaptids liefert nicht Quecksilbersulfid und den Thioäther oder das Disulfid neben Quecksilber[1]), sondern Quecksilbersulfid und Mercaptan. 10 g Quecksilbermercaptid wurden in einem Bombenrohr auf 190° erhitzt. Beim Öffnen des Rohres machte sich ein starker Überdruck bemerkbar, die ausblasenden Gase brannten mit großer leuchtender Flamme ab. Der Rohrinhalt wurde mit Äther herausgespült: 5,7 g rotes Quecksilbersulfid, berechnet 6,14 g. Aus der ätherischen Lösung, die stark nach Mercaptan roch, wurde mittels einer methylalkoholischen Quecksilbercyanidlösung das Quecksilbermercaptid gefällt, das nach dem Trocknen bei 159—160° schmolz. Die Reaktion nimmt denselben Verlauf, wenn das Mercaptid mit Methylalkohol im verschlossenen Rohr auf etwa 200° erhitzt wird.

---

[1]) R. Otto, Ber. 13, 1289 (1880).

Silbermercaptid. Durch Zusatz einer alkoholischen Silbernitratlösung zu einer alkoholischen Lösung des Mercaptans. Aus Benzol weiße Nädelchen, die bei 268—270° unter Zersetzung (Schwarzfärbung) schmelzen.

0,2570 g Subst.: 0,1868 g AgCl, 0,3031 g $BaSO_4$.

C_4H_9SAg (197,01)	Ber. Ag 54,76	S 16,27
	Gef. „ 54,71	„ 16,20

Bleimercaptid. Eine Lösung des Mercaptans in 10 Teilen Äthylalkohol wurde zu dem gleichen Volumen einer heißen 0,25-molaren Lösung von Bleiacetat in 50 prozent. Alkohol zugegeben. Das Mercaptid fiel als gelbgrüner Niederschlag aus, der durch wiederholtes Dekantieren mit verdünntem Alkohol gereinigt und nach Auswaschen mit absolutem Äther im Vakuum getrocknet wurde. Gelbgrünes, sehr feinkrystallines Pulver, unlöslich in den üblichen organischen Lösungsmitteln. Das Mercaptid besitzt keinen definierbaren Schmelzpunkt; bei 260° beginnt Zersetzung unter Schwarzfärbung.

0,3974 g Subst.: 0,3144 g $PbSO_4$.

$C_8H_{18}S_2Pb$ (385,47)	Ber. Pb 53,76	Gef. Pb 54,05

Bei der thermischen Zersetzung des Bleimercaptids (4 g) durch Erhitzen im zugeschmolzenen Rohr auf etwa 200° wurden 2,3 g Bleisulfid erhalten anstatt 2,5 g der Theorie. Der Thioäther ließ sich nicht isolieren; vielmehr zeigte sich beim Öffnen des Rohres ein starker Überdruck, die heftig ausblasenden Gase brannten mit leuchtender Flamme ab.

Natriummercaptid. Gibt man in eine Lösung des Mercaptans in absolutem Äther (1 : 10) blanke Natriumstückchen, so bildet sich in ganz langsam verlaufender Reaktion das fein krystalline Natriummercaptid. Schmelzpunkt bis 350° nicht zu beobachten.

Tertiär-butyl-disulfid, $(CH_3)_3C.S.S.C(CH_3)_3$

Das Disulfid wurde dargestellt durch Einwirkung von Jod oder von Sulfurylchlorid auf eine alkalische Lösung des Mercaptans. Das Disulfid ist eine farblose Flüssigkeit von typischem, nicht unangenehmem, etwas süßlichem Geruch, die bei 20 mm Hg bei 84—85° siedet. $Sdp._{15} = 78°$, $Sdp._{14} = 76{,}5°$, $Sdp._{12} = 74°$, $Sdp._{11} = 72°$.

Zu einer Lösung von 2 g Mercaptan und 1,2 g Natriumhydroxyd in wenig Wasser wurde tropfenweise eine Auflösung

von 2,9 g Jod in einer wäßrigen Jodkaliumlösung zugegeben. Das Disulfid wurde ausgeäthert, die ätherische Lösung mit einer Natriumthiosulfatlösung und Wasser durchgeschüttelt und über Natriumsulfat getrocknet. Nach Abdampfen des Äthers wurde unter vermindertem Druck destilliert; Ausbeute 1,7 g.

0,2517 g Subst: 0,6624 g $BaSO_4$. — 0,3434 g Subst. in 17,088 g Benzol gaben eine Gefrierpunktserniedrigung von 0,592°.

$C_8H_{18}S_2$ (178,26)	Ber. S 35,97	Mol.-Gew. 178,3
	Gef. „ 36,15	„ 174,5

Zu einer Lösung von 2,3 g Kaliumhydroxyd (4 Mol.) in 35 ccm 96 prozent. Alkohol wurden 1,8 g Mercaptan (2 Mol.) und, nach Abkühlen mit Eiswasser, unter Umschütteln tropfenweise 1,4 g Sulfurylchlorid (1 Mol.) zugegeben. Nach mehrstündigem Stehen bei Raumtemperatur wurde die Lösung in 500 ccm Wasser gegossen, mit Äther ausgeschüttelt, die ätherische Lösung mit Wasser gewaschen, über Natriumsulfat getrocknet und durch fraktionierte Destillation getrennt.

0,0796 g Subst.: 0,2088 g $BaSO_4$. — 0,2031 g Subst. in 14,81 g Benzol gaben eine Gefrierpunktserniedrigung von 0,400°.

$C_8H_{18}S_2$ (178,26)	Ber. S 35,97	Mol.-Gew. 178,3
	Gef. „ 36,03	„ 176,2

Reduktion des Disulfids. Das Disulfid setzt der Reduktion erheblichen Widerstand entgegen. Durch Natrium und Alkohol läßt es sich jedoch quantitativ reduzieren.

Zu einer Lösung von 3 g Disulfid in 25 ccm Methylalkohol wurde 1 g Natrium in kleinen Anteilen zugegeben und die Lösung am Rückflußkühler zum Sieden erhitzt. Es wurde noch soviel Methylalkohol zugegeben, bis eine klare Lösung entstanden war. Nach dem Abkühlen der Lösung wurde mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert und ausgeäthert. Aus der über Natriumsulfat getrockneten ätherischen Lösung wurde mittels einer konz. methylalkoholischen Quecksilbercyanidlösung das Quecksilbermercaptid ausgefällt, das mit Wasser, Methylalkohol, Äther gewaschen und im Vakuum getrocknet wurde. Ausbeute: 6 g anstatt 6,4 g, entsprechend 94% der Theorie, Schmp. 159 bis 160°; nach einmaligem Umkrystallisieren aus Methylalkohol–Chloroform Schmelzpunkt und Mischschmelzpunkt 159—160°.

Andere bei der Reduktion von Disulfiden bewährte Reduktionsmittel erwiesen sich als wirkungslos oder bewirkten nur eine geringe

Reduktion: methylalkoholische Lösung von Kaliumsulfhydrat, gesättigte alkoholische Natriumsulfidlösung, alkalische Natriumhydrosulfitlösung, alkalische Natriumarsenitlösung, Traubenzucker in natronalkalischer Lösung, Zinkstaub und Schwefelsäure[1]), Zinkstaub und methylalkoholische Natriumhydroxydlösung.[1])

Thioäther

Tertiär-butyl-methyl-sulfid, $(CH_3)_3C.S.CH_3$

4,4 g Mercaptan, gelöst in 100 ccm 10 prozent. Natronlauge, wurden mit 6 g Dimethylsulfat kräftig geschüttelt, wobei die Methylierung unter Erwärmung erfolgte. Der nach kurzem Stehen als obere Schicht abgeschiedene Thioäther wurde von der Lösung getrennt, mit Wasser gewaschen und über Natriumsulfat getrocknet. Ausbeute 4,6 g. Siedep. 101—102°. Wasserhelle, leicht bewegliche Flüssigkeit von intensivem, ätherartigem Geruch; unlöslich in Wasser, leicht löslich in organischen Lösungsmitteln.

0,1640 g Subst.: 0,3691 g $BaSO_4$. — 0,2960 g Subst. in 12,961 g Benzol gaben eine Gefrierpunktserniedrigung von 1,074°.

$C_5H_{12}S$ (104,15)	Ber. S 30,78	Mol.-Gew. 104,2
	Gef. „ 30,91	„ 109,3

Der Thioäther addiert unter den üblichen Arbeitsbedingungen Jodäthyl nicht.

Tertiär-butyl-äthyl-sulfid $(CH_3)_3C.S.C_2H_5$

Eine Lösung von 4,2 g Mercaptan in 100 ccm 10 prozent. Natronlauge wurde längere Zeit mit 7,2 g Diäthylsulfat durchgeschüttelt. Nachdem sich der Thioäther abgeschieden hatte, wurde er von der wäßrigen Lösung getrennt, mit Wasser gewaschen, über Natriumsulfat getrocknet und unter vermindertem Druck destilliert. Sdp. 56—57° bei 109 mm Hg.

0,1955 g Subst.: 0,3891 g $BaSO_4$. — 0,3030 g Subst. in 14,501 g Benzol gaben eine Gefrierpunktserniedrigung von 0,870°.

$C_4H_{14}S$ (118,17)	Ber. S 27,13	Mol.-Gew. 118,2
	Gef. „ 27,34	„ 123,4

Leichtbewegliche, wasserklare Flüssigkeit von intensivem, ätherartigem Geruch. Leicht mischbar mit organischen Lösungsmitteln, unlöslich in Wasser.

---

[1]) Thionitritreaktion auf Mercaptan immerhin schwach positiv; H. Rheinboldt, Ber. 60, 184 (1927); Chem. Zentralbl. 1927, I, 1621.

Tertiär-butyl-benzyl-sulfid, $(CH_3)_3C.S.CH_2.C_6H_5$

Benzylchlorid setzt sich mit dem Quecksilbermercaptid auch bei mehrstündigem Erhitzen in Äther nicht um; die Ausgangsstoffe lassen sich unverändert zurückgewinnen.

Wird das Quecksilbermercaptid mit Benzylchlorid ohne Verdünnungsmittel auf etwa 160° erhitzt, so entsteht Dibenzylsulfid. 20 g Butyl-quecksilbermercaptid wurden mit 14 g Benzylchlorid in einem mit Luftkühler versehenen Rundkolben im Ölbad allmählich so hoch erhitzt, bis eine klare Lösung entstanden war. Nach dem Erkalten wurde mit Äther ausgezogen. Nach Abdunsten des Äthers hinterblieb ein farbloser, fester Körper, der aus Methylalkohol in großen Blättchen krystallisierte und scharf bei 49° schmolz.

0,1712 g Subst.: 0,1894 g $BaSO_4$. — 0,4175 g Subst. in 17,72 g Benzol gaben eine Gefrierpunktserniedrigung von 0,592°.

$C_{14}H_{14}S$ (214,17)	Ber. S 14,97	Mol.-Gew. 214,2
	Gef. „ 15,19	„ 204,6

Benzyljodid setzt sich dagegen mit dem Silbersalz des Mercaptans leicht um zu dem Butyl-benzyl-thioäther.

Eine Lösung von 6,2 g Benzyljodid in 40 ccm Äther wurde mit 6,5 g tertiär-Butyl-silbermercaptid 7 Stunden zu kräftigem Sieden erhitzt. Nach Abtrennung von dem entstandenen Silberjodid wurde die ätherische Lösung mit Natronlauge und Wasser durchgeschüttelt und über Natriumsulfat getrocknet. Nach Abdampfen des Äthers wurde der Rückstand unter vermindertem Druck destilliert. Der Thioäther geht bei 15 mm Hg konstant zwischen 115—116° über.

0,2171 g Subst.: 0,2844 g $BaSO_4$. — 0,4769 g Subst. in 17,83 g Benzol gaben eine Gefrierpunktserniedrigung von 0,800°.

$C_{11}H_{16}S$ (180,19)	Ber. S 17,79	Mol.-Gew. 180,2
	Gef. „ 17,99	„ 171,9

Der Thioäther ist eine farblose, leichtbewegliche Flüssigkeit, leichter als Wasser, und besitzt einen schwachen, nicht unangenehmen Geruch. In Wasser ist die Verbindung unlöslich, in den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln dagegen löslich.

Di-tertiär-butyl-sulfid, $(CH_3)_3C.S.C(CH_3)_3$

Tertiäres Butylchlorid setzt sich mit dem Quecksilbermercaptid auch bei mehrstündigem Erhitzen in Äther nicht um. Unschwer erfolgt dagegen die Reaktion des tertiären Butyljodids mit dem Quecksilber- oder Silbermercaptid sowie dem Butyl-mercapto-magnesiumchlorid.

Eine Lösung von 11,5 g tertiärem Butyljodid in 40 ccm Äther wurde mit 12,8 g tertiär-Butyl-silbermercaptid in einer verschlossenen Flasche, aus der die Luft durch Kohlendioxyd verdrängt war, $1^1/_2$ Tage lang auf der Maschine geschüttelt. Darauf wurde die Lösung von dem Silberjodid getrennt, der Äther unter vermindertem Druck abgedunstet und der Rückstand im Vakuum destilliert. Alle Operationen wurden in Kohlendioxydatmosphäre vorgenommen. Siedepunkt des Thioäthers 72° bei 71 mm Hg.

0,1710 g Subst.: 0,2749 g $BaSO_4$. — 0,1786 g Subst. in 13,19 g Benzol gaben eine Gefrierpunktserniedrigung von 0,484°.

$C_8H_{18}S$ (146,20)	Ber. S 21,93	Mol.-Gew. 146,2
	Gef. „ 22,08	„ 143,8

Der Thioäther ist eine farblose Flüssigkeit von intensivem, aber nicht unangenehmem Geruch; unlöslich in Wasser, löslich in den üblichen organischen Solvenzien.

Thioester

Tertiär-butyl-thioacetat, $(CH_3)_3C.S.CO.CH_3$

14,4 g Quecksilbermercaptid wurden mit 7,5 g Acetylchlorid in 75 ccm Äther 3 Stunden am Rückflußkühler zum Sieden erhitzt. Hierbei verschwindet nach und nach das voluminöse Mercaptid, während sich Quecksilberchlorid als feinkörniger Niederschlag absetzt. Die von dem Quecksilberchlorid getrennte Lösung wurde mit Sodalösung und Wasser durchgeschüttelt und über Kaliumcarbonat getrocknet. Nach Abdampfen des Äthers wurde im Vakuum destilliert. Das Thioacetat ist eine wasserklare, leichtbewegliche Flüssigkeit von esterartigem, nicht unangenehmem Geruch. Sdp. 31—32° bei 11 mm Hg; leicht löslich in den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln, nicht mischbar mit Wasser.

0,2577 g Subst.: 0,4548 g $BaSO_4$. — 0,3131 g Subst. in 12,987 g Benzol gaben eine Gefrierpunktserniedrigung von 0,948°.

$C_6H_{12}OS$ (132,15)	Ber. S 24,26	Mol.-Gew. 132,2
	Gef. „ 24,24	„ 130,7

Tertiär-butyl-thiobenzoat, $(CH_3)_3C.S.CO.C_6H_5$

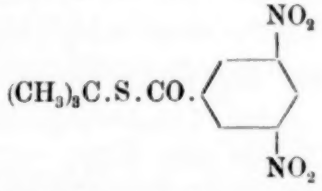
9,8 g Quecksilbermercaptid wurden mit 9 g Benzoylchlorid in 75 ccm Äther 10 Stunden unter Rückfluß erhitzt; erst nach

dieser Zeit war alles Mercaptid umgesetzt. Nach Abtrennen vom entstandenen Quecksilberchlorid wurde die Lösung mehrmals mit Natronlauge und Wasser durchgeschüttelt und über Kaliumcarbonat getrocknet. Nach Verdampfen des Äthers wurde das Reaktionsprodukt einer fraktionierten Destillation im Vakuum unterworfen. Das Thiobenzoat ist eine wasserhelle, leicht bewegliche Flüssigkeit von schwachem, esterartigem Geruch, die bei 11 mm Hg einen Siedepunkt von 127° besitzt. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln.

0,3892 g Subst.: 0,4729 g $BaSO_4$. — 0,4236 g Subst. in 15,141 g Benzol gaben eine Gefrierpunktserniedrigung von 0,751°.

$C_{11}H_{14}OS$ (194,17)	Ber. S 16,51	Mol.-Gew. 194,2
	Gef. „ 16,69	„ 191,5

Tertiär-butyl-3,5-dinitrothiobenzoat,



Da die 3,5-Dinitrothiobenzoate zur Charakterisierung von Mercaptanen vorgeschlagen wurden[1]), haben wir das tertiär-Butyl-3,5-dinitrothiobenzoat dargestellt. Dieses besitzt wiederum den höchsten Schmelzpunkt von den drei strukturisomeren Verbindungen:

n-Butyl-	iso-Butyl-	tert.-Butyl-
48—49°	63—64°	146—147°

2 g 3,5-Dinitrobenzoylchlorid wurden mit 1,2 g Mercaptan (1 : 1,5 Mol.) nach Zusatz einiger Tropfen Pyridin vorsichtig erwärmt. Aus der zuerst entstandenen klaren Schmelze schied sich bald unter lebhafter Entwicklung von Chlorwasserstoff ein gelbes Produkt ab. Dann wurde bis zur Beendigung der Chlorwasserstoffentwicklung auf dem Wasserbade erhitzt, nach dem Erkalten etwas Wasser und überschüssiges Pyridin zugegeben. Das verfestigte Reaktionsprodukt wurde scharf abgesaugt, mit Wasser gut ausgewaschen und aus verdünntem

[1]) E. Wertheim, Journ. Amer. Chem. Soc. **51**, 3662 (1929); Chem. Zentralbl. **1930**, I, 812.

Eisessig (3:2 Vol. aq.) zweimal umkrystallisiert. Ganz schwach gelbstichige glänzende Blättchen vom Schmp. 146—147°, Auftaup. 145°. Durch nochmaliges Umkrystallisieren aus verdünntem Alkohol (17:7 Vol. aq.) verändert sich der Schmelzpunkt nicht. Aus den Mutterlaugen läßt sich reiner Thioester gewinnen, indem man diese in der Siedehitze mit so viel Wasser versetzt, bis gerade eine Trübung auftritt, und dann langsam erkalten läßt.

0,2334 g Subst.: 20,4 ccm N (22°, 752 mm). — 0,1976 g Subst.: 0,1625 g $BaSO_4$.

$C_{11}H_{12}O_5N_2S$ (284,17)	Ber. N 9,86	S 11,28
	Gef. „ 10,01	„ 11,29

Dieselbe Verbindung läßt sich unschwer aus dem Quecksilbermercaptid erhalten, indem man dieses mit dem Dinitrobenzoylchlorid unter Zusatz von etwas Pyridin verschmilzt.

Tertiär-butyl-thionitrit, $(CH_3)_3C.SNO$ [1])

Das Thionitrit läßt sich in der früher beschriebenen Weise unschwer darstellen durch Umsetzung von 5 g Quecksilbermercaptid in 10 ccm absolutem Äther, gekühlt in einer Eis–Kochsalz-Mischung, mit einer ebenfalls gekühlten Lösung von 2 g Nitrosylchlorid in 10 ccm Äther. Es ist wesentlich, daß der Äther schnell unter vermindertem Druck ohne äußere Wärmezufuhr (70 mm Hg) entfernt und der Rückstand sofort und rasch (unter Verwendung eines bereits vorerhitzten Heizbades) im Vakuum destilliert wird. Die Ausbeute an reinem Thionitrit beträgt 1,5—1,7 g. Größere Ansätze zu verarbeiten ist nicht ratsam; wohl kann man größere Mengen der ätherischen Lösung bereiten, jedoch ist es nicht empfehlenswert, mehr als 20 ccm der Lösung der Destillation zu unterwerfen.

Der Siedepunkt beträgt bei 55 mm 38—39°, bei 60 mm 40—41°, bei 72 mm 46—47°.

Bei etwa −55° erstarrt das Thionitrit zu einer in dicken Schichten tiefroten, in dünneren Schichten grünen Krystallmasse, die bei −54° schmilzt. Im krystallisierten Zustand lassen sich Präparate bequem unverändert aufbewahren.

[1]) Vgl. Rheinboldt u. Mitarbeiter, Ber. **59**, 1311 (1926); dies. Journ. [2] **130**, 138 (1931); **133**, 328 (1932).

In zugeschmolzenen Ampullen scheint das Thionitrit beliebige Zeit unzersetzt haltbar zu sein.

Tertiär-butyl-sulfonsäure $(CH_3)_3C.SO_3H$

Die Sulfonsäure wurde erhalten durch Oxydation des Mercaptans mit Kaliumpermanganat.

Tertiär-butyl-sulfonsaures Kalium. Die Oxydation des Mercaptans wird am bequemsten ausgeführt in einem Wittschen Dreihalskolben, durch dessen mittleren Hals ein mit Quecksilberdichtung versehener Rührer in den Kolben eingeführt wird, während von den beiden seitlichen Hälsen der eine einen gut wirkenden Rückflußkühler trägt und der andere über ein Gabelstück zwei Tropftrichter, einen großen und einen kleinen. Der größere Tropftrichter dient zur Aufnahme der wäßrigen Permanganatlösung, in den kleinen wird das Mercaptan eingefüllt. Die Permanganatmenge ist so zu bemessen, daß auf 1 Mol. Mercaptan 2 Formelgewichte Kaliumpermanganat entfallen.

Zunächst gibt man die Hälfte der Permanganatlösung in den gut mit Eiswasser gekühlten Kolben und läßt unter kräftigem Rühren das Mercaptan langsam zutropfen. Ist die Hälfte des Mercaptans verbraucht, dann läßt man abwechselnd Mercaptan und Permanganatlösung in kleinen Portionen zufließen. Hierbei ist auf gute Kühlung des Kolbens zu achten, da sich sonst trotz des Rückflußkühlers die größte Menge des Mercaptans verflüchtigt. Mit dem Permanganatzusatz fährt man solange fort, bis dessen Farbe erhalten bleibt; dann gibt man noch einen geringen Überschuß hinzu und rührt noch etwa $^1/_2$ Stunde. Das überschüssige Permanganat wird durch Zugabe von 30 prozent. Wasserstoffperoxyd zerstört, die Lösung von dem Mangandioxyd abfiltriert und zur Trockne eingedampft. Aus dem Trockenrückstand wird das Kaliumsalz der Sulfonsäure durch wiederholtes Auskochen mit absolutem Alkohol herausgelöst; beim Erkalten der alkoholischen Lösung krystallisiert es in farblosen Krystallen aus. Diese sind leicht löslich in Wasser, schwerer löslich in Alkohol. Ein Schmelzpunkt war beim Erhitzen im Aluminiumblock bis auf 350° nicht festzustellen.

0,2219 g Subst.: 0,2923 g $BaSO_4$. — 0,5029 g Subst.: 0,2472 g K_2SO_4.

$C_4H_9O_3SK$ (176,23)	Ber. S 18,19	K 22,19
	Gef. „ 18,09	„ 22,06

Tertiär-butyl-sulfonsäure. Da sich die Sulfonsäure aus wäßriger Lösung nicht mit Äther ausschütteln läßt, wurde das Kaliumsalz mit überschüssiger konz. Salzsäure bei Wasserbadtemperatur zur Trockne eingedampft. Aus dem Abdampfrückstand wurde die Sulfonsäure durch mehrmaliges Auskochen mit Äther extrahiert. Die vereinigten ätherischen Lösungen wurden soweit eingeengt, bis die Sulfonsäure in schönen kleinen Blättchen auskrystallisierte. Diese wurden zunächst im Vakuum bei Raumtemperatur, darauf kurze Zeit in einer evakuierten Trockenpistole bei der Temperatur des siedenden Methylalkohols, jeweils neben Phosphorpentoxyd, entwässert. Die Sulfonsäure krystallisiert in kleinen farblosen Blättchen. Einen definierten Schmelzpunkt besitzt die Verbindung nicht, sie beginnt bei 95° zu erweichen und ist bei 115—116° durchgeschmolzen, jedoch unter Zersetzung und Gasentwicklung.

0,1632 g Subst.: 0,2744 g $BaSO_4$.

$C_4H_{10}O_3S$ (138,14)	Ber. S 23,21	Gef. S 23,09

Tertiär-butyl-sulfonsaures Silber. Zu einer wäßrigen Lösung der Sulfonsäure wurde unter Erwärmen etwas mehr als die berechnete Menge Silberoxyd zugegeben. Die filtrierte Lösung wurde im Vakuum eingeengt, bis das Silbersalz auskrystallisierte. Die Lösung ist sorgfältig vor Licht zu schützen, da das Silbersalz außerordentlich lichtempfindlich ist.

Weiße Blättchen, die zur Analyse im Vakuum über Phosphorpentoxyd getrocknet wurden. Der Schmelzpunkt liegt höher als 300°.

0,1826 g Subst.: 0,1070 g AgCl und 0,1738 g $BaSO_4$.

$C_4H_9O_3SAg$ (245,01)	Ber. Ag 44,03	S 13,08
	Gef. „ 44,10	„ 13,07

Tertiär-butylsulfonsäure-methylester. Zu 3 g sulfonsaurem Silber wurden 20 g Jodmethyl zugegeben, wobei augenblicklich unter Erwärmung die Reaktion einsetzte. Nach kurzem Erhitzen unter Rückfluß (15 Min.) wurde das überschüssige Jodmethyl abdestilliert und der Rückstand mit Äther extrahiert. Der nach Abdampfen des Äthers erhaltene Methyl-

ester wurde aus Chloroform umkrystallisiert. Kleine farblose Krystallblättchen, die bei 116° ohne jede Zersetzung schmelzen; löslich in den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln, unlöslich in Wasser.

0,1931 g Subst.: 0,2995 g $BaSO_4$.

$C_5H_{12}O_3S$ (152,15) Ber. S 21,07 Gef. S 21,30

Tertiär-butylsulfonsäure-äthylester. Dargestellt wie der Methylester aus 3 g sulfonsaurem Silber und 16 g Jodäthyl. Aus Chloroform farblose Blättchen vom Schmp. 114,5°.

0,1676 g Subst.: 0,2378 g $BaSO_4$.

$C_6H_{14}O_3S$ (166,17) Ber. S 19,29 Gef. S 19,49

Tertiär-butyl-sulfinsäure

Magnesium-salz, $[(CH_3)_3C.SO_2]_2Mg$. Dieses wurde erhalten durch Einwirkung von Schwefeldioxyd auf tertiär-Butyl–Magnesiumchlorid. Als Apparatur dienten zwei mit Rührwerk und Rückflußkühlern versehene dreihalsige Wittsche Rundkolben, die miteinander durch ein weites Rohr über ein zwischengeschaltetes Glaswollefilter so verbunden waren, daß die Grignardlösung aus dem einen in den anderen Kolben hinübergedrückt werden konnte. Die Grignardierung wurde unter Beobachtung der beschriebenen Maßnahmen durchgeführt. Als Ausgangsstoffe dienten: 50 g tertiäres Butylchlorid, 20 g Magnesium, 390 ccm Äther und 0,2 g Jod zum Aktivieren des Magnesiumpulvers. Die Grignardierung erforderte fast genau 3 Stunden. Danach drückt man die erkaltete Grignardlösung mittels Wasserstoffs durch das Filter in den zweiten Kolben. Diesen bettet man vollkommen in eine Kältemischung ein und leitet dann scharf getrocknetes Schwefeldioxyd in die Lösung ein. Hierbei erwärmt sich diese so stark, daß der Äther ins Sieden gerät. Der Kolbeninhalt färbt sich allmählich gelb; nach 20—25 Minuten ist die Reaktion beendet. Das Magnesiumsalz der Sulfinsäure scheidet sich jedoch nicht ab, sondern bleibt als Ätherat in Lösung. Nun versetzt man unter Außenkühlung mit gerade soviel Eiswasser wie zur Abscheidung des Magnesiumsalzes der Sulfinsäure erforderlich ist. Das ausgefallene Salz wird von der Lösung getrennt, mit wenig kaltem Wasser gewaschen, auf gebranntem Ton abgepreßt, kurz im

Exsiccator getrocknet und aus 96 prozent. Alkohol umkrystallisiert, aus dem man es in farblosen Schuppen erhält.

Zur Analyse wurde das Salz in der evakuierten Trockenpistole neben Phosphorpentoxyd bei der Siedetemperatur von Benzol bis zur Gewichtskonstanz entwässert.

0,1144 g Subst.: 0,2006 g $BaSO_4$ (Carius). — 0,3636 g Subst.[1]): 0,1537 g $Mg_2P_2O_7$.

$C_8H_{18}O_4S_2Mg$ (266,58)	Ber. Mg 9,12	S 24,05
	Gef. „ 9,23	„ 24,08

Das Magnesiumsalz ist leichtlöslich in Wasser und Alkohol, mit Äther bildet es ein Ätherat. Ein Schmelzpunkt war bis 350° nicht zu ermitteln.

Silbersalz, $(CH_3)_3C.SO_2Ag$. Gibt man zu einer wäßrigen Lösung des Magnesiumsalzes die berechnete Menge einer wäßrigen Lösung von Silbernitrat, so fällt das in Wasser unlösliche Silbersalz der tertiär-Butylsulfinsäure in weißen amorphen Flocken aus. Durch etwa zweitägiges Stehenlassen im Dunkeln erzielt man eine erhebliche Kornvergrößerung. Umkrystallisieren läßt sich die Verbindung nicht, da sie in den meisten Lösungsmitteln unlöslich ist und von anderen, z. B. Pyridin, unter Abscheidung von metallischem Silber zersetzt wird. Daher wurde das Silbersalz mehrmals mit Wasser dekantiert, da sich nach längerem Stehen der ausgefällten Lösung eine geringe Menge Silber ausgeschieden hatte. Das Salz wurde mit Wasser ausgewaschen und zur Analyse im Vakuumexsiccator über Phosphorpentoxyd getrocknet. Ein Schmelzpunkt ist bis 350° nicht festzustellen.

0,3198 g Subst.[1]): 0,3203 g $BaSO_4$ und 0,1995 g AgCl.

$C_4H_9O_2SAg$ (229,01)	Ber. Ag 47,11	S 14,00
	Gef. „ 46,95	„ 13,76

Tertiär-butyl-methylsulfon, $(CH_3)_3C.SO_2.CH_3$

Fein pulverisiertes Silbersalz wurde mit etwa der dreifachen Menge des zum Umsatz erforderlichen Jodmethyls versetzt und das Gemisch am gut wirkenden Rückflußkühler etwa 1 Stunde zum schwachen Sieden erhitzt. Darauf wurde die

[1]) Aufgeschlossen mittels Soda-Salpeterschmelze.

Lösung von dem ausgeschiedenen Silberjodid getrennt und das überschüssige Jodmethyl abdestilliert. Der feste Abdampfrückstand wurde durch Umkrystallisieren aus Tetrachlorkohlenstoff in kleinen farblosen Nädelchen erhalten. Die Verbindung besitzt keinen scharfen Schmelzpunkt, sondern beginnt bei 70° zu erweichen und ist bei 78—79° unter Zersetzung durchgeschmolzen; sie ist leicht löslich in den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln, unlöslich in Wasser. Zur Analyse wurde die Substanz im Vakuum über A-Kohle getrocknet.

0,1346 g Subst.: 0,2305 g $BaSO_4$.

$C_5H_{12}O_2S$ (136,15) Ber. S 23,55 Gef. S 23,52

Mitteilung aus dem Chemischen Laboratorium der Universität Heidelberg

Über Tetrazolabkömmlinge

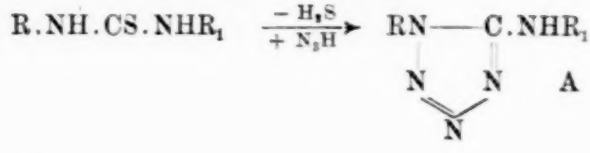
Von **R. Stollé**

[Nach Versuchen von **K. Ehrmann**[1]), **D. Rieder**[2]), **H. Wille**[3]), **H. Winter**[4]) und **F. Henke-Stark**[5])]

(Eingegangen am 17. Juni 1932)

In Verfolg der Arbeiten „Über die Anlagerung von Stickstoffwasserstoffsäure an Carbodiimidabkömmlinge“[6]) wurde die Einwirkung von Bleioxyd und Natriumazid im Kohlensäurestrom auf eine weitere Zahl von Thioharnstoff- bzw. Thiosemicarbazidabkömmlingen untersucht.

Daß Ringschluß jeweils nach Entziehung von Schwefelwasserstoff und Anlagerung von Stickstoffwasserstoffsäure an die zunächst entstehenden Carbodiimidabkömmlinge im Sinne der Bildung der nachstehend angegebenen Körperreihe A[7])



---

[1]) Inaug.-Diss. Heidelberg 1923: „Über Aminoabkömmlinge des Tetrazols“.

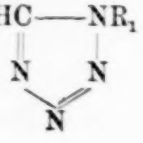
[2]) Inaug.-Diss. Heidelberg 1924: „Über N-substituierte Aminotetrazole“.

[3]) Inaug.-Diss. Heidelberg 1923: „Über Phenyl-1-amino-5-tetrazole“.

[4]) Inaug.-Diss. Heidelberg 1926: „Über Phenyl-1-amino-5-tetrazol“.

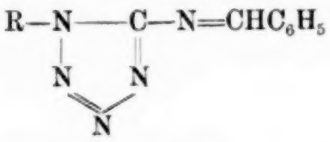
[5]) Inaug.-Diss. Heidelberg 1928: „Über Tetrazolabkömmlinge“.

[6]) Ber. **55**, 1289 (1922).

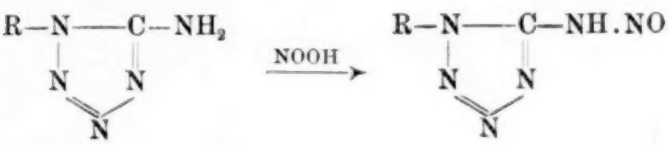
[7]) Und nicht B 

$R = CH_3$	$R_1 = H$	I
$R = C_6H_5$	$R_1 = H$	II
$R = C_6H_5$	$R_1 = NHC_3H_5$	III
$R = C_6H_5$	$R_1 = NHNHC_6H_5$	IV
$R = p\text{-}ClC_6H_4$	$R_1 = H$	V
$R = m\text{-}ClC_6H_4$	$R_1 = H$	VI
$R = p\text{-}NH_2C_6H_4$	$R_1 = H$	VII
$R = o\text{-}CH_3OC_6H_4$	$R_1 = H$	VIII
$R = p\text{-}C_2H_5OC_6H_4$	$R_1 = H$	IX
$R = p\text{-}C_2H_5OC_6H_4$	$R_1 = p\text{-}C_2H_5OC_6H_4$	X
$R = m\text{-}(CH_3)_2C_6H_3$	$R_1 = H$	XI
$R = \alpha\text{-}C_{10}H_7$	$R_1 = H$	XII
$R = \beta\text{-}C_{10}H_7$	$R_1 = H$	XIII

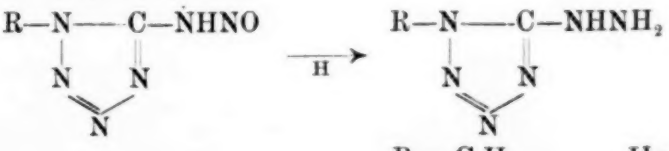
stattgefunden hat, wurde durch Überführung der Aminogruppe in die Benzaldehydkondensationsprodukte, Nitrosaminoverbindungen und deren Reduktionsprodukte, sowie Ersatz der Aminogruppe durch Halogen erbracht.



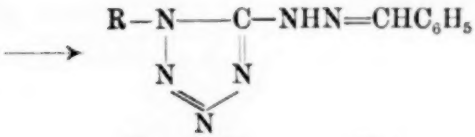
$R = CH_3$ Ia
$R = C_6H_5$ IIa



$R = CH_3$ Ib
$R = C_6H_5$ IIb
$R = C_2H_5OC_6H_4$ IXa

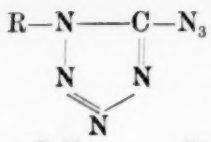


$R = C_6H_5$ IIc
$R = C_2H_5OC_6H_4$ IXb

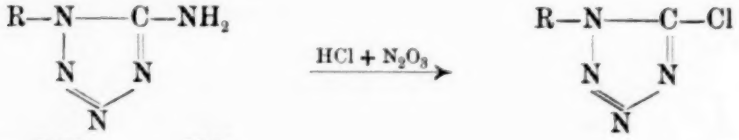


$R = C_6H_5$ IId
$R = C_2H_5OC_6H_4$ IXc

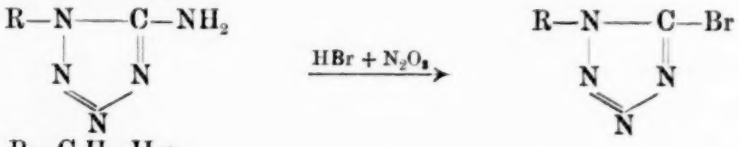
Die Hydrazino-5-tetrazole lassen sich dann in Azido-5-tetrazole mit salpetriger Säure überführen.



R = C_6H_5 IIe
R = $C_2H_5OC_6H_4$ IXd

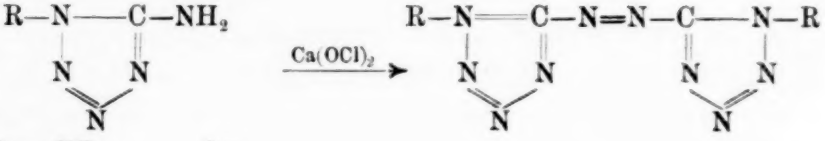


R = C_6H_5 IIf
R = $C_2H_5OC_6H_4$ IXe

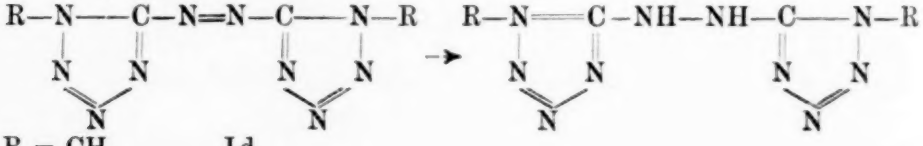


R = C_6H_5 IIg

Die Amino-5-tetrazole wurden auch durch Oxydation zu Azoverbindungen und Reduktion dieser zu Hydrazoabkömmlingen gekennzeichnet. Die Wasserstoffatome der letzteren sind durch Säurereste ersetzbar.

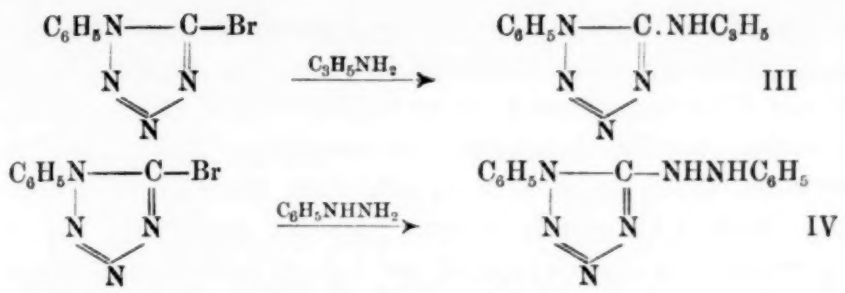


R = CH_3 Ic
R = C_6H_5 IIh
R = ClC_6H_4 Va
R = $CH_3OC_6H_4$ VIIIa
R = $C_2H_5OC_6H_4$ IXf
R = α-$C_{10}H_7$ XIIa
R = β-$C_{10}H_7$ XIIIa



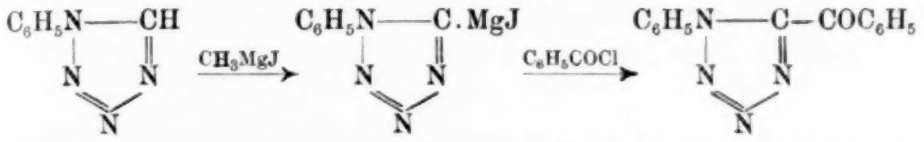
R = CH_3 Id
R = C_6H_5 IIi
R = $C_2H_5OC_6H_4$ IXg

Phenyl-1-allylamino-5-tetrazol (III) bzw. Phenyl-1-phenylhydrazino-5-tetrazol (IV) wurden anderseits durch Umsetzung von Phenyl-1-brom-5-tetrazol (IIg) mit Allylamin bzw. Phenylhydrazin gewonnen.

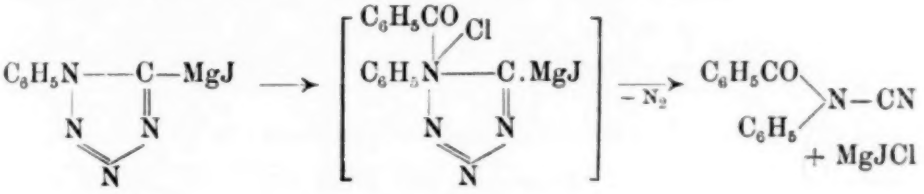


Eine eigenartige Aufspaltung des Tetrazolrings wurde bei der Einwirkung von Benzoylchlorid auf das Umsetzungsprodukt von Methylmagnesiumjodid mit Phenyltetrazol erhalten.

Statt des erwarteten Phenyl-1-benzoyl-5-tetrazols



wurde unter Abspaltung von Stickstoff Phenyl-benzoylcyanamid [1]) gewonnen, wobei zunächst Anlagerung von Benzoylchlorid und dann Abspaltung von N_2 stattgefunden haben dürfte.



Versuchsteil

Methyl-1-amino-5-tetrazol (I)

wurde durch Verrühren von Monomethyl-thioharnstoff mit Bleicarbonat und Natriumazid im Kohlensäurestrom in Alkohol in der Hitze gewonnen. Aus Alkohol Krystallpulver vom Schmp. 222° [2]), bei höherem Erhitzen tritt Zersetzung unter Gasentwicklung ein.

0,0792 g Subst.: 49,0 ccm N (16°, 750 mm).

$C_2H_5N_5$ Ber. N 70,68 Gef. N 70,82

[1]) Vgl. die Bildung von Phenylcyanamid bei der Einwirkung von Alkali auf Bis-[phenyl-1-tetrazolyl-5-] disulfid. Dies. Journ. **124**, 265 (1930).

[2]) Oliveri-Mandalà, Gazz. chim. Ital. **52**, 105 (1922) gibt den Schmelzpunkt zu 218° und Thiele, Ann. Ch. **287**, 252 (1895) zu 218 bis 220° an.

Leicht in heißem, schwer in kaltem Wasser, kaum in Äther, mäßig in heißem Alkohol löslich. Die wäßrige Lösung gibt mit Silbernitratlösung einen aus heißem Wasser in feinen Nädelchen krystallisierenden Niederschlag. Methyl-1-amino-5-tetrazol färbt, am Kupferoxydstäbchen erhitzt, die Flamme grün. Methyl-1-amino-5-tetrazol entsteht anderseits bei der Einwirkung von Dimethylsulfat auf Amino-5-tetrazol in starker Kalilauge.

Methyl-1-acetylamino-5-tetrazol

wurde durch mehrstündiges Erwärmen von Methyl-1-amino-5-tetrazol mit Essigsäureanhydrid gewonnen. Aus Alkohol haarfeine, seidenglänzende Nädelchen vom Schmp. 164°.

0,0792 g Subst.: 34,4 ccm N (13°, 740 mm).

$C_4H_7ON_5$ Ber. N 49,65 Gef. N 49,72

Methyl-1-acetylamino-5-tetrazol ist leicht mit saurer Reaktion in Wasser, kaum in Äther, leicht in der Hitze, weniger in der Kälte in absolutem Alkohol löslich. Die wäßrige Lösung gibt mit wäßriger Silbernitratlösung auf Zusatz von wenig Ammoniak einen gelatinösen Niederschlag, der sich im Überschuß des letzteren löst.

Methyl-1-benzalamino-5-tetrazol (Ia)

wurde durch längeres Erwärmen von Methyl-1-amino-5-tetrazol mit überschüssigem Benzaldehyd unter Zusatz eines Tropfens Piperidin auf dem Wasserbade gewonnen. Der beim Absaugen des beim Erkalten zu einem Krystallbrei erstarrten Gemisches gewonnene Rückstand wurde mit Äther gewaschen und aus Alkohol umkrystallisiert. Weißes Krystallpulver vom Schmp. 157°.

0,1012 g Subst.: 33,9 ccm N (17°, 738 mm).

$C_9H_9N_5$ Ber. N 37,43 Gef. N 37,54

Methyl-1-benzalamino-5-tetrazol ist nicht in Wasser, mäßig in Äther, leicht in der Hitze, weniger in der Kälte in Alkohol löslich.

Die Substanz reizt heftig zum Niesen.

Methyl-1-nitrosamino-5-tetrazol (Ib)

Die Lösung von Methyl-1-amino-5-tetrazol in 2n-Salzsäure wurde unter Kühlung und Rühren mit Natriumnitrit in

geringem Überschuß in wäßriger Lösung versetzt. Die schaumige Masse wurde abgesaugt und aus Wasser umkrystallisiert. Blättchen, die bei 177° verpuffen.

0,0538 g Subst.: 31,2 ccm N (16°, 744 mm).

$C_2H_4ON_6$ Ber. N 65,63 Gef. N 65,84

Methyl-1-nitrosamino-5-tetrazol ist leicht in heißem, weniger in kaltem Wasser, kaum in Äther, gut in der Hitze, weniger in der Kälte in Alkohol löslich; löst sich in Soda und Alkalien. Die alkoholische Lösung gibt mit alkoholischer Silbernitratlösung einen flockigen Niederschlag, der sich in alkoholischem Ammoniak nicht löst.

Thiele und Ingle[1]) geben an, daß Monomethyl-1-amino-5-tetrazol sich nicht diazotieren läßt, sondern eine Nitrosaminoverbindung zu geben scheint, daß das Material zu einer weiteren Untersuchung aber nicht ausreichte.

Dimethyl-1,1′-azo-5,5′-tetrazol (Ic)

wurde durch Schütteln, dann Erwärmen von Methyl-1-amino-5-tetrazol auf dem Wasserbade mit einer wäßrigen Lösung von unterchlorigsaurem Calcium gewonnen. Aus Wasser orangegelbe Nädelchen, die bei 182° unter Gasentwicklung und Rotfärbung schmelzen. Verpuffung mit scharfem Knall tritt ein, wenn eine Substanzprobe, auch eine schon geschmolzene, im Schmelzröhrchen rasch in die Flamme gebracht wird.

0,0802 g Subst.: 51,35 ccm N (18°, 748 mm).

$C_4H_6N_{10}$ Ber. N 72,15 Gef. N 72,41

Dimethyl-1,1′-azo-5,5′-tetrazol ist leicht in heißem Wasser, kaum in Äther und mäßig in heißem Alkohol löslich. Die durch Zusatz von etwas Natronlauge zu einer alkoholischen Aufschlämmung erhaltene braunrote Lösung entfärbt sich nach mehrtägigem Stehen unter Abscheidung von Methyl-1-amino-5-tetrazol, wobei das Filtrat zunächst nicht weiter untersucht wurde.

Dimethyl-1,1′-hydrazo-5,5′-tetrazol (Id)

wurde durch Reduktion der Azoverbindung in schwach salzsaurer Lösung mit Schwefelwasserstoff gewonnen. Das durch

[1]) Ann. Chem. 287, 252 (1895).

Krystallisation aus Wasser erhaltene Krystallpulver schmilzt unter vorhergehendem Schrumpfen bei etwa 158° unter Gasentwicklung und enthält 1 Mol. Krystallwasser.

0,3000 g Subst. verloren beim Trocknen bei 100° 0,0252 g H_2O. — 0,1264 g Subst.: 74,8 ccm N (22°, 746 mm).

$C_4H_8N_{10} \cdot H_2O$	Ber. H_2O 8,41	N 65,42
	Gef. „ 8,40	„ 65,45

Leicht in heißem, wenig in kaltem Wasser, kaum in Äther, leicht in der Hitze, wenig in der Kälte in Alkohol löslich.

Phenyl-1-amino-5-tetrazol (II).

Die Angaben zur Darstellung des letzteren aus Monophenyl-thioharnstoff[1]) sind dahin zu ergänzen, daß statt Bleioxyd auch Bleiweiß in Anwendung kommen kann und die Ausbeuten beträchtlich erhöht werden, wenn im Kohlensäurestrom verrührt wird. Der Luftsauerstoff spielt keine Rolle, da auch bei Anwendung eines Wasserstoffstroms schlechtere Ausbeuten erzielt wurden.[2])

Die Verbindung ist gegen konz. Salzsäure auch bei 110 bis 120°, anderseits auch gegen nascierenden Wasserstoff (aus Natrium und Alkohol) und gegen Wasserstoffperoxyd beständig. Beim Erwärmen mit wäßriger Permanganatlösung tritt deutlich Carbylamingeruch auf.

Die alkoholische Lösung von Phenyl-1-amino-5-tetrazol gibt mit alkoholischer Quecksilberchloridlösung nach kurzer Zeit einen Niederschlag von in der Hitze löslichen, feinen Nädelchen.

Phenyl-1-amino-5-tetrazol-Hydrochlorid

krystallisiert aus einer Lösung von 10 g Phenyl-1-amino-5-tetrazol in 25 ccm heißer 20prozent. Salzsäure beim Abkühlen in langen weißen Prismen, die abfiltriert, mit wenig 20prozent. Salzsäure ausgewaschen und getrocknet wurden.

---

[1]) Ber. **55**. 1294 (1922).

[2]) In einem Falle wurde, wohl infolge zu lebhaften Erhitzens, bei starker Entwicklung von Ammoncarbonatdämpfen aus zunächst gebildetem Diphenylthioharnstoff entstandenes Phenyl-1-anilino-5-tetrazol [Ber. **33**, 1069 (1900); **55**, 1292 (1922)] herausgearbeitet.

Sie schmelzen, mit der Schnelligkeit des Erhitzens wechselnd, zwischen 155—165° unter lebhafter Gasentwicklung.

0,2389 g Subst. verbrauchten 11,65 ccm n/10 NaOH.

$C_7H_7N_5 \cdot HCl$ Ber. HCl 18,48 Gef. HCl 18,24

Das Hydrochlorid reagiert deutlich sauer und wird durch Wasser und Alkohol in Amin und Salzsäure gespalten.

Silbernitrat-doppelverbindung des Phenyl-1-amino-5-tetrazols

Eine konz. alkoholische Lösung von 1,6 g (10 MM.) Phenyl-1-amino-5-tetrazol wurde mit einer Lösung von 1,7 g (10 MM.) Silbernitrat in möglichst wenig Wasser versetzt. Der weiße Niederschlag wurde abfiltriert, mit Alkohol ausgewaschen und aus Alkohol umkrystallisiert.

Flache Nädelchen, die sich bei längerem Stehen am Licht etwas bräunen. Schmp. 183° unter Zersetzung und Braunfärbung.

0,1100 g Subst.: 25,0 ccm N (20°, 748 mm). — 0,1904 g Subst.: 0,0625 g Ag.

$C_7H_7N_5 \cdot AgNO_3$	Ber. N 25,45	Ag 33,39
	Gef. „ 25,45	„ 32,87

Aus der Lösung in heißer, verdünnter Salpetersäure fällt die Doppelverbindung gleichfalls in Nadeln aus.

Phenyl-1-benzylidenamino-5-tetrazol (IIa)

3,2 g (20 MM.) Phenyl-1-amino-5-tetrazol wurden mit 6 g (60 MM.) Benzaldehyd auf dem Wasserbad 2 Stunden erwärmt, wobei unter Gelbfärbung Lösung eintrat. Beim Kühlen mit Eis fiel ein weißer Niederschlag aus, der abgesaugt, mit Alkohol ausgewaschen und aus Alkohol umkrystallisiert wurde. Weiße Nädelchen vom Schmp. 119°.

0,1381 g Subst.: 34,5 ccm N (21°, 757 mm).

$C_{14}H_{11}N_5$ Ber. N 28,11 Gef. N 28,18

Phenyl-1-benzalamino-5-tetrazol ist nicht in Wasser, schwer in Äther, leicht in heißem, weniger in kaltem Alkohol löslich.

Phenyl-1-dibenzylamino-5-tetrazol

4 g (25 MM.) Phenyl-1-amino-5-tetrazol wurden mit 13 g (100 MM.) Benzylchlorid, 50 ccm Alkohol und 25 ccm Wasser unter Zusatz von 7 g gepulvertem Kali 4 Stunden am Rückflußkühler gekocht. Aus der oberen der beim Erkalten entstehenden zwei Schichten schieden sich weiße Kristalle aus, welche abgesaugt, mit Alkohol ausgewaschen und aus Alkohol umkrystallisiert wurden. Prismen von Schmp. 107°.

0,1427 g Subst.: 26,4 ccm N (22°, 753 mm).

$C_{21}H_{19}N_5$ Ber. N 20,53 Gef. N 20,63

Phenyl-1-dibenzylamino-5-tetrazol ist nicht in Wasser, mäßig in Äther, leicht in heißem, weniger in kaltem Alkohol löslich.

Reduktion der Nitrosoverbindung des Phenyl-1-amino-5-tetrazols (II b); Phenyl-1-benzylidenhydrazino-5-tetrazol (II d)

Die Nitrosoverbindung wurde nach den Angaben von R. Stollé[1]) dargestellt. In Ergänzung der dort gemachten Angaben sei hier mitgeteilt, daß dieselbe wenig in Äther, mäßig in Alkohol, Aceton, Ligroin und Essigester löslich ist.

Die rötlich-gelb gefärbte Lösung einer Probe der Nitrosoverbindung in wenig Natronlauge liefert nach einstündigem Kochen, wobei andauernd Gasentwicklung festzustellen war, auf Ansäuern einen weißen Niederschlag, der durch den Schmp. 180°, auch den einer Mischprobe, und Eigenschaften als Phenyl-1-oxy-5-tetrazol gekennzeichnet wurde.

5 g Phenyl-1-nitrosamino-5-tetrazol wurden mit 10 g Zinkstaub (etwa 35 prozent.) in 300 ccm 10 prozent. Essigsäure 12 Stunden verrührt. Das von der rötlichen schaumigen Abscheidung, die neben Zink aus unverändertem Phenyl-1-nitrosamino-5-tetrazol bestand, getrennte Filtrat wurde mit Benzaldehyd ausgeschüttelt. Die Benzylidenverbindung stellte, wiederholt aus Alkohol umkrystallisiert, farblose Nadeln vom Schmp. 205° dar.

---

[1]) Ber. 55, 1295 (1922). Entsteht andererseits bei langem Stehen von Phenyl-1-amino-5-tetrazol in absolut alkoholischer Lösung mit Amylnitrit in Gegenwart von Natriumäthylat.

2,426 mg Subst.: 0,658 ccm N (13°, 743 mm).

$C_{14}H_{12}N_6$ Ber. N 31,81 Gef. N 31,65

Nicht in Wasser, kaum in Äther, mäßig in heißem Alkohol löslich. Die alkoholische Lösung gibt mit alkoholischer Silbernitratlösung einen weißen Niederschlag, der auf Zusatz von alkoholischem Ammoniak gelblich wird und an Stärke zunimmt.

Die Lösung des beim Kochen der Benzylidenverbindung mit Salzsäure unter Abspaltung von Benzaldehyd gebildeten Phenyl-1-hydrazino-5-tetrazols reduziert ammoniakalische Silbernitratlösung bereits in der Kälte.

Ebenso entsteht Phenyl-1-hydrazino-5-tetrazol (IIc) bei kürzerer Einwirkung von 1 prozent. Natriumamalgam auf eine Lösung von Phenyl-1-nitrosamino-5-tetrazol in Soda und wurde wiederum als Benzylidenverbindung herausgearbeitet. Bei mehrwöchiger Einwirkung etwas größerer Mengen 1 prozent. Natriumamalgams gelang es, neben Phenyl-1-amino-5-tetrazol auch geringe Mengen Phenyl-1-tetrazol[1]) herauszuarbeiten, die wohl der Reduktion der Hydrazino- oder Aminogruppe ihre Entstehung verdanken.

Silbersalz des Phenyl-1-nitrosamino-5-tetrazols

Die alkoholische Lösung von Phenyl-1-nitrosamino-5-tetrazol wurde mit alkoholischer Silbernitratlösung versetzt, wobei sofort ein voluminöser Niederschlag ausfiel. Dann wurde noch alkoholisches Ammoniak zugegeben, bis schwacher Geruch nach diesem bemerkbar war.

Das mit Alkohol ausgewaschene und getrocknete Silbersalz zersetzt sich bei etwa 224° unter Braunfärbung und lebhafter Gasentwicklung. Verpufft anderseits bei schnellem Erhitzen im Schmelzröhrchen in der Flamme schwach.

4,980 mg Subst.: 1,189 ccm N (21°, 765 mm). — 0,2551 g Subst.: 0,0918 g Ag.

$C_7H_5ON_6Ag$	Ber. N 28,30	Ag 36,32
	Gef. „ 27,90	„ 35,99

[Phenyl]-[Phenyl-1-tetrazolyl-5]-triazen

wurde durch tropfenweisen Zusatz einer Benzoldiazoniumchloridlösung zu einer alkoholischen Lösung von Phenyl-1-amino-

[1]) Ber. **34**, 3114, 3120 (1901); Gazz. chim. ital. **40**, II, 444 (1910); Chem. Zentralbl. **1911**, I, 662; Ber. **43**, 2907 (1910).

5-tetrazol, wobei die Lösung mit n/10-Natronlauge stets alkalisch gehalten wurde, dargestellt. Aus der mit Wasser versetzten dunkelrot gefärbten Lösung schied sich beim Sättigen mit Kohlensäure ein hellgelber Niederschlag ab, der mit verdünnter Essigsäure, Wasser und Äther ausgewaschen wurde.

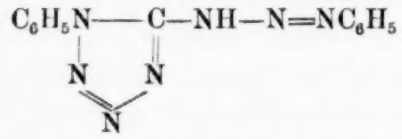
Die Diazoaminoverbindung stellt, aus Aceton umkrystallisiert, hellgelbe Nadeln dar, die bei 130° verpuffen.

3,850, 3,120 mg Subst.: 8,370, 6,790 mg CO_2, 1,280, 1,130 mg H_2O. — 0,1212 g Subst.: 39,0 ccm N (13°, 740 mm).

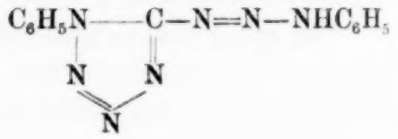
$C_{13}H_{11}N_7$	Ber. C 58,84	H 4,18	N 36,98
	Gef. „ 59,30, 59,35	„ 3,72, 4,05	„ 36,84

Löslich in Aceton, Benzol und Essigester. Beim Erhitzen in Alkohol tritt lebhafte Gasentwicklung ein und es wurde die für etwa 1 Mol. Stickstoff berechnete Menge Gas festgestellt. Aus dem Rückstand konnte Phenyl-1-amino-5-tetrazol herausgearbeitet werden, wobei deutlich Geruch nach Carbylamin wahrnehmbar war. Ein Versuch, das Triazen, in Alkohol aufgeschlämmt, mit Natrium zu reduzieren, ergab Anilin und eine noch näher zu untersuchende Base.

Eine Entscheidung zwischen den beiden Formeln



bzw.



läßt sich zunächst nicht treffen.

Diphenyl-1,1′-azo-5,5′-tetrazol (IIh)

Durch die siedende Lösung von Phenyl-1-amino-5-tetrazol in Wasser wurde mehrere Stunden Chlorgas geleitet, die Ausscheidung abfiltriert, mit Wasser ausgekocht und aus Eisessig umkrystallisiert. Feine gelbe Nadeln, die unter vorherigem Schrumpfen und Dunkelfärbung bei 228° schmelzen.

0,1992 g Subst.: 0,3894 g CO_2, 0,0564 g H_2O. — 0,0978 g Subst.: 38,2 ccm N (19°, 748 mm).

$C_{14}H_{10}N_{10}$	Ber. C 52,85	H 3,16	N 44,02
	Gef. „ 52,78	„ 3,17	„ 43,96

Nicht in Wasser, kaum in Äther und Alkohol, schwer in Chloroform und Aceton, etwas besser in Eisessig löslich; aus heißem Nitrobenzol gelbe, verfilzte Nädelchen.

Die Azoverbindung löst sich in konz. Schwefelsäure mit blutroter Farbe und fällt auf Zusatz von Wasser unverändert wieder aus.

Da in zwei Fällen bei der Einwirkung von Chlor auf Phenyl-1-amino-5-tetrazol, wohl infolge des Auftretens eines explosiven Dichloraminabkömmlings, so heftige Explosionen eintraten, daß der Chlorierungsapparat in feine Stücke auseinandergetrieben wurde, kamen dann als Oxydationsmittel eine konz. wäßrige Lösung von Calciumhypochlorit bei Wasserbadtemperatur und die Behandlung mit Unterchloriger Säure in Anwendung. Unter diesen Bedingungen wurde die Bildung von explosiven Zwischenprodukten nicht beobachtet.

Diphenyl-1,1′-azo-5,5′-tetrazol liefert beim Erhitzen mit Alkohol auf Zusatz von Natronlauge eine braune Lösung, die auch bei wochenlanger Aufbewahrung in verkorkter Flasche keine Veränderung zeigt, beim Ansäuern aber sofort, bei Zusatz von viel Wasser nach und nach unveränderte Azoverbindung zurückliefert. Die gleiche Lösung wird beim Durchleiten von Luft in der Kälte langsam, in der Hitze oder auf Zusatz von Wasserstoffperoxyd schneller unter Bildung von Phenyl-1-amino-5- u. Phenyl-1-oxy-5-tetrazol entfärbt.

Diphenyl-1,1′-hydrazo-5,5′-tetrazol (IIi)

wurde durch Reduktion einer Aufschlämmung von Diphenyl-1,1′-azo-5,5′-tetrazol in reichlich Alkohol durch Eintragen von Natrium, bis die anfangs tiefdunkelbraune Lösung eine hellgelbe Masse abgeschieden hatte, gewonnen. Das nach Zusatz von Wasser von nicht reduziertem Azotetrazol abgetrennte Filtrat wurde mit Salzsäure versetzt; der sich abscheidende Niederschlag — die weitere Verarbeitung geschah, um Oxydation zu vermeiden, in Kohlensäureatmosphäre — wurde aus Alkohol umkrystallisiert und stellte feine Blättchen dar, die unter Zersetzung bei 190° schmelzen. Diese enthalten 2 Mol. Krystallalkohol.

0,5038 g Subst. verloren bei 110° getrocknet 0,1098 g. — 0,1534 g Subst.: 46,0 ccm N (21°, 766 mm).

$C_{14}H_{12}N_{10}.2C_2H_5OH$	Ber. N 33,48	C_2H_5OH	22,33
	Gef. „ 34,22	„	21,80

Nicht in Wasser, kaum in Äther und Benzol, leicht in Alkohol, Aceton und Essigester löslich.

Diacetylverbindung des Diphenyl-1,1′-hydrazo-5,5′-tetrazols

wurde durch Behandeln des letzteren mit überschüssigem Essigsäureanhydrid bei Siedehitze erhalten. Der beim Versetzen der Lösung mit Äther sich ausscheidende Niederschlag stellte, aus Eisessig umkrystallisiert, ein feines Krystallpulver vom Schmp. 195° dar.

0,1362 g Subst.: 40,2 ccm N (11°, 753 mm).

$C_{18}H_{16}N_{10}O_2$ Ber. N 34,65 Gef. N 34,70

Nicht in Wasser, kaum in Äther, gut in der Hitze in Alkohol und Eisessig löslich. Beim Kochen mit Natronlauge tritt Abspaltung der Acetylgruppen unter Rückbildung der Hydrazinoverbindung ein, die beim Schütteln an der Luft dann rasch zu der auf Zusatz von verdünnter Salzsäure ausfallenden Azoverbindung oxydiert wird.

Phenyl-1-chlor-5-tetrazol (IIf)[1])

wurde durch Einwirkung von salpetriger Säure auf eine Lösung von Phenyl-1-amino-5-tetrazol bei einer Temperatur von 60 bis 70° in Salzsäure vorteilhaft in Gegenwart von etwas Kupferpulver gewonnen. Der aus der gelb gefärbten Lösung sich abscheidende Niederschlag wurde aus heißem Wasser umkrystallisiert. Weiße Nadeln, die bei 124° schmelzen und sich bei weiterem Erhitzen unter Gasentwicklung zersetzen.

3,154 mg Subst.: 0,854 ccm N (21°, 752 mm). — 0,500 g Subst.: 0,406 g AgCl.

$C_7H_5N_4Cl$	Ber. N 31,03	Cl 19,65
	Gef. „ 31,11	„ 20,11

Das Halogen wurde nach Abspaltung desselben mittels Natrium in alkoholischer Lösung, wobei Zerfall des Tetrazolrings unter Entwicklung von Ammoniak eintrat, bestimmt; bei der Anwendung größerer Mengen trat unter noch näher festzustellenden Bedingungen auch eine ammoniakalische Silbernitratlösung reduzierende Base auf.

Phenyl-1-chlor-5-tetrazol ist kaum in kaltem, mäßig in heißem Wasser, schwer in Äther, leicht in der Hitze in Al-

[1]) Vgl. auch dies. Journ. [2] **124**, 288 (1930).

kohol und Benzol löslich. Die wäßrige Lösung wird beim Kochen mit Silbernitratlösung nicht verändert, liefert anderseits bei Einwirkung starker Kalilauge Phenyl-1-oxy-5-tetrazol.

Phenyl-1-chlor-5-tetrazol entsteht anderseits beim Kochen von Phenyl-1-oxy-5-tetrazol mit Phosphoroxychlorid am Rückflußkühler. Der nach dem Eindunsten im Vakuum verbleibende Rückstand wurde nach Zusatz von Äther mit Eis behandelt. Die getrocknete ätherische Lösung hinterließ nach dem Abdunsten des Lösungsmittels einen gelblich-weißen Rückstand, der nach der Krystallisation aus Alkohol unter Zusatz von Tierkohle ein weißes, in Schmelzpunkt und Eigenschaften mit dem vorstehend beschriebenen Phenyl-1-chlor-5-tetrazol übereinstimmendes Krystallpulver lieferte. Dieses wird bei Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Phenyl-1-oxy-5-tetrazol in Chloroform nur in ganz geringer Ausbeute erhalten.

Chlor ist ohne Einwirkung, auch in der Siedehitze und in Gegenwart von Jod, auf Phenyltetrazol.

Phenyl-1-brom-5-tetrazol (IIg)

wurde durch längeres Kochen von Phenyl-1-tetrazol[1]) mit Brom in Tetrachlorkohlenstofflösung gewonnen. Die beim Erkalten sich abscheidenden derben Krystalle zeigen, aus Alkohol unter Zusatz von etwas Tierkohle umkrystallisiert, den Schmp. 151°.

0,1983 g Subst.: 43,2 ccm N (17°, 737 mm). — 0,1618 g Subst.: 0,1327 g AgBr.

$C_7H_5N_4Br$	Ber. N 24,88	Br 35,5
	Gef. „ 24,87	„ 34,9

Schwer in heißem Wasser, mäßig in Äther, leicht in der Hitze in Alkohol und Tetrachlorkohlenstoff löslich.

Wurde Eisenfeile als Katalysator bei der Darstellung zugesetzt, so ließ sich neben Phenyl-1-brom-5-tetrazol noch ein bei 205° schmelzender Körper herausarbeiten, dessen Untersuchung noch aussteht.

Phenyl-1-brom-5-tetrazol wurde anderseits durch Behandlung einer Lösung des bequem zugänglichen Phenyl-1-amino-5-tetrazols in etwa 25 prozent. Bromwasserstoffsäure mit sal-

[1]) Nach R. Stollé u. F. Henke-Stark, dies. Journ. [2] **124**, 286 (1930) dargestellt.

petriger Säure bei 60—70° gewonnen, dann noch neben Phenyl-1-tetrazol beim Schütteln von Phenyl-1-mercapto-5-tetrazol oder Bis-[phenyl-1-tetrazolyl]-disulfid mit Bromwasser.

Wie Phenyl-1-chlor-5-tetrazol liefert auch Phenyl-1-brom-5-tetrazol mit starker Kalilauge Phenyl-1-oxy-5-tetrazol.

Phenyl-1-hydrazino-5-tetrazol (IIc)

wurde aus Phenyl-1-brom-5-tetrazol durch Einwirkung von überschüssigem Hydrazinhydrat gewonnen. Aus Wasser feine weiße Nädelchen, die bei 125° unter Zersetzung und Gasentwicklung schmelzen.

0,0657 g Subst.: 26,2 ccm N (9°, 760 mm).

$C_7H_8N_6$ Ber. N 47,72 Gef. N 47,74

Kaum in Äther[1]), leicht in der Hitze, weniger in der Kälte in Wasser und Alkohol löslich. Ammoniakalische Silbernitratlösung wird schon in der Kälte reduziert.

Die durch Schütteln mit Benzaldehyd gewonnene Kondensationsverbindung stimmt in ihren Eigenschaften und dem Schmp. (205°), auch dem einer Mischprobe, mit der aus dem Reduktionsprodukt des Phenyl-1-nitrosamino-5-tetrazols erhaltenen Benzylidenverbindung überein.

Phenyl-1-isopropylidenhydrazino-5-tetrazol

wurde durch Erwärmen von Phenyl-1-hydrazino-5-tetrazol mit Aceton am Rückflußkühler und Einengen der Lösung gewonnen.

Feine Nadeln, die bei 146° unter Gasentwicklung und Bräunung schmelzen.

3,330 mg Subst.: 1,127 ccm N (22°, 756 mm).

$C_{10}H_{12}N_6$ Ber. N 38,88 Gef. N 38,95

Mäßig in Äther, leicht in der Hitze, weniger in der Kälte in Alkohol und Aceton löslich.

Der Schmelzpunkt einer Mischprobe mit Isopropylidenamino-1-anilino-5-tetrazol[2]) sinkt.

---

[1]) Beim Eindunsten einer Probe mit gewöhnlichem (nicht über Natrium getrocknetem) Äther wird diese unter Rotfärbung zum Teil ölig.

[2]) Vgl. dies. Journ. [2] **132**, 217 (1932).

Phenyl-1-azido-5-tetrazol (IIe)

wurde durch Zutropfen von Natriumnitritlösung zu einer gut gekühlten Lösung des Phenyl-1-hydrazino-5-tetrazols in Salzsäure gewonnen.

Der Niederschlag stellte, aus Alkohol umkrystallisiert, Krystallblättchen vom Schmp. 99° dar, die, im Schmelzröhrchen in die Flamme gebracht, unter scharfem Knall verpuffen.

0,0500 g Subst.: 22,7 ccm N (15°, 750 mm).

$C_7H_5N_7$ Ber. N 52,42 Gef. N 52,21

Nicht in Wasser, wenig in Äther, wenig in kaltem, leicht in heißem Alkohol löslich.

Die alkoholische Lösung wird durch alkoholische Silbernitratlösung nicht verändert, während bei mehrstündigem Erwärmen mit wäßrig-alkoholischer Natronlauge Abspaltung von Stickstoffwasserstoffsäure unter Bildung von Phenyl-1-oxy-5-tetrazol vom Schmp. 187° statthat. Phenyl-1-azido-5-tetrazol konnte auch unmittelbar aus der bei der Einwirkung von Zinkstaub in Essigsäure auf Phenyl-1-nitrosamino-5-tetrazol erhaltenen Lösung des Reduktionsproduktes bei Zusatz einer wäßrigen Lösung von Natriumnitrit gewonnen werden.

Phenyl-1-phenylhydrazino-5-tetrazol (IV)

entsteht aus Phenyl-1-brom-5-tetrazol beim Erwärmen mit Phenylhydrazin bei Wasserbadtemperatur und stimmt mit dem bei der Einwirkung von Bleioxyd und Natriumazid auf Diphenyl-1,4-thiosemicarbazid erhaltenen Produkt[1]) vom Schmelzpunkt 190° überein. Bezüglich der Darstellung auf letzterem Wege sei noch erwähnt, daß Luftzutritt durch Durchleiten von Kohlensäure oder Wasserstoff ausgeschlossen werden muß, da sonst Zersetzung eintritt.

Phenyl-1-benzolazo-5-tetrazol

Die Lösung von 10 g Phenyl-1-phenylhydrazino-5-tetrazol in Xylol wurde mit 30 g Quecksilberoxyd etwa 2 Stunden bei Siedehitze verrührt. Aus dem beim Eindunsten des tiefrot gefärbten Filtrates im Vakuum erhaltenen ziemlich schmierigen

[1]) Ber. 55, 1294 (1922).

Rückstand konnten durch Behandeln mit Alkohol und Krystallisation rotbraune Nadeln vom Schmp. 168° gewonnen werden.

0,1004 g Subst.: 30,3 ccm N (24°, 750 mm).

$C_{13}H_{10}N_6$ Ber. N 33,60 Gef. N 33,20

Nicht in Wasser, wenig in Äther, schwer in kaltem, leicht in heißem Alkohol und Benzol löslich.

Phenyl-1-allylamino-5-tetrazol (III)

wurde durch Einwirkung von Bleioxyd und Natriumazid auf eine alkoholische Lösung von Allylphenyl-thio-harnstoff[1]) bei Siedehitze unter Durchleiten von Kohlensäure gewonnen. Die aus dem eingeengten Filtrat auskrystallisierenden seidenglänzenden Nädelchen schmelzen, mit Wasser gewaschen und nochmals aus Alkohol umkrystallisiert, bei 108°.

0,1174 g Subst.: 35,1 ccm N (15°, 750 mm).

$C_{10}H_{11}N_5$ Ber. N 34,81 Gef. N 34,38

Phenyl-1-allylamino-5-tetrazol ist kaum in kaltem Wasser, mäßig in Äther, leicht in heißem Alkohol löslich. Die alkoholische Lösung gibt mit alkoholischer Silbernitratlösung, auch nach Zusatz von Ammoniak, keinen Niederschlag. Durch Kochen mit verdünnten Säuren wird das Tetrazol nicht angegriffen; im Destillat konnte keine Stickstoffwasserstoffsäure nachgewiesen werden. Durch Zusatz von etwas Natriumäthylat wird die Löslichkeit in Alkohol nicht erhöht, im Gegensatz zu Phenyl-1-anilino-5- und p-Tolyl-1-p-toluidino-5-tetrazol. Durch Erhitzen von Allylamin mit Phenyl-1-brom-5-tetrazol in der Bombe auf 100° wurde ebenfalls Phenyl-1-allylamino-5-tetrazol gewonnen, so daß die Konstitution dieses Körpers sichergestellt ist.

Mono-p-chlorphenyl-thioharnstoff

Äquimolekulare Mengen von salzsaurem Anilin und Rhodanammonium in wäßriger Lösung wurden auf dem Wasserbad wiederholt zur Trockne gedampft; das so gewonnene rhodanwasserstoffsaure p-Chloranilin wurde dann zur Umlagerung in den Thioharnstoff mehrere Stunden auf 100° erhitzt, mit Wasser

[1]) Ber. 8, 1529 (1875).

gewaschen und aus Alkohol umkrystallisiert. Weiße Blättchen vom Schmp. 183°.[1])

0,1356 g Subst.: 0,1022 g AgCl. — 0,1442 g Subst.: 0,1813 g $BaSO_4$.

$C_7H_7N_2ClS$	Ber. Cl 19,04	S 17,20
	Gef. „ 18,64	„ 17,27

Kaum in Äther und kaltem, schwer in heißem Wasser, mäßig in der Hitze in Alkohol löslich.

p-Chlorphenyl-1-amino-5-tetrazol (V)

wurde durch Verrühren von Mono-p-chlorphenylthioharnstoff mit Natriumazid und Bleioxyd in siedendem Alkohol unter Durchleiten von Kohlensäure gewonnen. Weiße Blättchen, die bei 213° unter Zersetzung schmelzen.

0,1286 g Subst.: 42,4 ccm N (24°, 746 mm).

$C_7H_6N_5Cl$	Ber. N 35,82	Gef. N 36,09

Nicht in Wasser, kaum in Äther, ziemlich schwer, auch in der Hitze, in Alkohol, leicht in heißem, weniger in kaltem Eisessig löslich.

Di-p-chlorphenyl-1,1'-azo-5,5'-tetrazol (Va)

wurde durch Oxydation von p-Chlorphenyl-1-amino-5-tetrazol in Eisessiglösung mit unterchlorigsaurem Calcium in der Hitze dargestellt. Der mit Alkohol gewaschene, orangegelbe Niederschlag stellte, aus Nitrobenzol umkrystallisiert, dottergelbe Nadeln dar, die bei 228° unter Zersetzung zu einer braunen Flüssigkeit schmelzen.

0,1214 g Subst.: 40,0 ccm N (25°, 744 mm).

$C_{14}H_8N_{10}Cl$	Ber. N 36,18	Gef. N 35,78

Nicht in Wasser, kaum in Äther und kaltem, wenig in heißem Alkohol, leicht in heißem Nitrobenzol löslich. Die alkoholische Lösung liefert nach Zusatz von Natronlauge eine braune Lösung.

m-Chlorphenyl-1-amino-5-tetrazol (VI)

wurde entsprechend der Darstellung des p-Chlorphenyl-1-amino-5-tetrazols aus m-Chlorphenylthioharnstoff, Natriumazid und

[1]) George Malcolm Dyson, Herbert John George u. Robert Fergus Hunter, Chem. Zentralbl. 1927 I, 1000 geben für den auf anderem Wege dargestellten Thioharnstoff den Schmp. 174° an.

Bleioxyd gewonnen. Weiße Blättchen, die bei 173° unter lebhafter Zersetzung schmelzen.

0,1072 g Subst.: 34,5 ccm N (20°, 748 mm).

$C_7H_6N_5Cl$ Ber. N 35,82 Gef. N 36,05

Nicht in Wasser, mäßig in Äther, gut in heißem, weniger in kaltem Alkohol löslich; färbt sich, aus alkoholischer Lösung durch Wasser in feiner Verteilung ausgefällt, auf Zusatz einer Lösung von unterchlorigsaurem Calcium gelb.

p-Aminophenyl-1-amino-5-tetrazol (VII)

wurde aus p-Aminophenylthioharnstoff[1]), Natriumazid und Bleiweiß in Alkohol im Kohlensäurestrom gewonnen. Aus Alkohol, unter Zusatz von Tierkohle umkrystallisiert, feine Nadeln, die bei 200° unter Zersetzung schmelzen.

0,2776 g Subst.: 0,4848 g CO_2, 0,1135 g H_2O. — 0,1028 g Subst.: 43,2 ccm N (18°, 749 mm).

$C_7H_8N_6$	Ber. C 47,73	H 4,55	N 47,73
	Gef. „ 47,65	„ 4,57	„ 47,61

Leicht in heißem Wasser und Säuren, kaum in Äther und Benzol, mäßig in heißem Alkohol und Aceton löslich. Die salzsaure Lösung liefert mit Natriumnitrit eine Diazoniumlösung, die mit alkalischer β-Naphthollösung einen roten, mit alkalischer Phenollösung einen gelben Farbstoff ergibt.

o-Methoxyphenyl-1-amino-5-tetrazol (VIII)

wurde durch längeres Erhitzen von o-Methoxyphenyl-thioharnstoff mit Bleicarbonat und Natriumazid in Alkohol im Kohlensäurestrom gewonnen. Aus Alkohol feine Nadeln vom Schmelzpunkt 172°.

0,1126 g Subst.: 36,9 ccm N (21°, 750 mm).

$C_8H_9ON_5$ Ber. N 36,64 Gef. N 36,62

Mäßig in heißem Wasser, leicht in heißem Alkohol löslich. Die alkoholische Lösung gibt mit alkoholischer Silbernitratlösung und wenig alkoholischem Ammoniak einen weißen Niederschlag, der sich im Überschuß des Ammoniaks löst.

---

[1]) Arch. Pharmac. **241**, 164 (1893).

Di-o-methoxyphenyl-1,1′-azo-5,5′-tetrazol (VIIIa)

wurde durch Erwärmen von o-Methoxyphenyl-1-amino-5-tetrazol mit einer Lösung von unterchlorigsaurem Calcium auf dem Wasserbade gewonnen, abgesaugt, mit verdünnter Essigsäure und Wasser gewaschen und aus Eisessig umkrystallisiert. Gelbe Nadeln, die bei 190° unter Gasentwicklung schmelzen.

0,1378 g Subst.: 44,85 ccm N (18°, 750 mm).

$C_{16}H_{14}O_2N_{10}$ Ber. N 37,03 Gef. N 36,90

Kaum in heißem Wasser und Äther, mäßig in heißem Alkohol löslich.

p-Äthoxyphenyl-1-amino-5-tetrazol (IX)

wurde in guter Ausbeute aus p-Äthoxyphenyl-thioharnstoff [1]) mit Bleicarbonat und Natriumazid in Alkohol im Kohlensäurestrom durch längeres Verrühren bei Siedehitze gewonnen. Weiße glänzende Nädelchen, die bei 197° unter vorhergehendem Schrumpfen schmelzen.

0,1730 g Subst.: 0,3350 g CO_2, 0,0832 g H_2O. — 0,1477 g Subst.: 42,8 ccm N (14°, 766 mm).

$C_9H_{11}ON_5$ Ber. C 52,65 H 5,40 N 34,14

Gef. „ 52,81 „ 5,38 „ 34,20

Mäßig in heißem Wasser, kaum in Äther, leicht in heißem, wenig in kaltem Alkohol löslich. Die alkoholische Lösung gibt mit alkoholischer Silbernitratlösung auf Zusatz von wenig Ammoniak einen starken, im Überschuß des letzteren löslichen Niederschlag, anderseits auf Zusatz von alkoholischem Quecksilberchlorid und wenig Natronlauge eine weiße Fällung.

Das Hydrochlorid krystallisierte aus heißer 20prozent. Salzsäure in feinen weißen Nadeln, die nach vorhergehendem Schrumpfen bei 190° sich unter Gasentwicklung und Braunfärbung zersetzen.

0,1498 g Subst. verbrauchten in alkoholischer Lösung 6,3 ccm n/10-NaOH (Phenolphthalein als Indicator).

$C_9H_{12}ON_5Cl$ Ber. HCl 15,09 Gef. HCl 15,33

p-Äthoxyphenyl-1-diacetyl-amino-5-tetrazol

wurde durch längeres Erwärmen von p-Äthoxyphenyl-1-amino-5-tetrazol mit Essigsäureanhydrid auf dem Wasserbade gewonnen. Krystallinische weiße Masse vom Schmp. 145°.

[1]) Dies. Journ. [2] **30**, 108 (1884).

0,1958 g Subst.: 41,6 ccm N (18°, 753 mm).

$C_{13}H_{15}O_3N_5$ Ber. N 24,21 Gef. N 24,18

Die Diacetylverbindung ist wenig in Äther, gut in heißem Alkohol löslich, wobei aber letzterer bei längerem Erwärmen schnell saure Reaktion zeigt. Ebenso wird auch beim Kochen mit Wasser Essigsäure abgespalten.

p-Äthoxyphenyl-1-nitrosamino-5-tetrazol (IXa)

Eine Aufschlämmung von p-Äthoxyphenyl-1-amino-5-tetrazol in verdünnter Salzsäure wurde unter Kühlung mit einer wäßrigen Lösung von Natriumnitrit tropfenweise versetzt und der entstandene Niederschlag abgesaugt. Zur Trennung von unverändertem p-Äthoxyphenyl-1-amino-5-tetrazol wurde dieser mit verdünnter Sodalösung behandelt. Aus dem Filtrat fiel auf Zusatz von verdünnter Salzsäure ein voluminöser Niederschlag aus, der abgesaugt, getrocknet und unter Vermeidung längeren Erwärmens aus Aceton umkrystallisiert wurde. Weiße Nädelchen, die bei etwa 117° unter Braunfärbung verpuffen.

0,1126 g Subst.: 35,7 ccm N (21°, 750 mm).

$C_9H_{10}O_2N_6$ Ber. N 35,89 Gef. N 35,43

Nicht in Wasser, ziemlich leicht in Äther, leicht in Alkohol und Aceton, wenig in heißem Benzol löslich. Verdünnte Säuren spalten in der Hitze salpetrige Säure ab.

p-Äthoxyphenyl-1-benzalhydrazino-5-tetrazol (IXc)

p-Äthoxyphenyl-1-nitrosamino-5-tetrazol wurde mit etwa der gleichen Menge Zinkstaub in 30prozent. Essigsäure mehrere Stunden verrührt. Das Filtrat lieferte, mit Benzaldehyd geschüttelt, ein in gelben Flocken ausfallendes Kondensationsprodukt, das, aus Alkohol umkrystallisiert, feine Nädelchen vom Schmp. 171° darstellt.

0,2044 g Subst.: 50,0 ccm N (20°, 750 mm).

$C_{16}H_{16}N_6O$ Ber. N 27,26 Gef. N 27,49

Nicht in Wasser, ziemlich leicht in Äther, leicht in Alkohol löslich.

Die alkoholische Lösung gibt auf Zusatz von alkoholischer Silbernitratlösung und wenig Ammoniak einen gelblichen Niederschlag, der sich in einem größeren Überschuß des letzteren löst.

Die alkoholische Lösung der Benzalverbindung färbt sich auf Zusatz von Natronlauge orangegelb.

p-Äthoxyphenyl-1-hydrazino-5-tetrazol-hydrochlorid

p-Äthoxyphenyl-1-benzalhydrazino-5-tetrazol wurde, mit 20prozent. Salzsäure versetzt, so lange mit Wasserdampf behandelt, bis kein Benzaldehyd mehr überging. Das von einer geringen Menge brauner Flocken getrennte Filtrat schied beim Erkalten gelbe Krystalle aus, die aus Alkohol in feinen farblosen Nadeln und Täfelchen, aus Wasser in flachen, farblosen Nadeln krystallisieren und sich bei etwa 180° unter Gasentwicklung zersetzen.

0,1450 g Subst.: 40,9 ccm N (17°, 760 mm).

$C_9H_{13}ON_6Cl$ Ber. N 32,76 Gef. N 32,57

Mäßig in heißem Wasser, kaum in Äther und mäßig in Alohohol löslich.

p-Äthoxyphenyl-1-hydrazino-5-tetrazol-sulfat krystallisiert aus Wasser in schönen Nadeln.

p-Äthoxyphenyl-1-hydrazino-5-tetrazol (IXb)

wurde durch Behandeln des Hydrochlorids mit konz. Ammoniak gewonnen und stellt, aus Alkohol umkrystallisiert, prismatische Kryställchen dar, die unter Braunfärbung und Gasentwicklung bei 158° schmelzen.

0,1222 g Subst.: 40,4 ccm N (16°, 760 mm).

$C_9H_{12}ON_6$ Ber. N 38,17 Gef. N 38,35

Mäßig in heißem Wasser, kaum in Äther, leicht in heißem, weniger in kaltem Alkohol löslich; die wäßrige Lösung reduziert ammoniakalische Silbernitratlösung schon in der Kälte. Die Lösung von p-Äthoxyphenyl-1-hydrazino-5-tetrazol in gewöhnlichem Äther hinterließ beim Eindunsten ein rosarotes Öl; diese Veränderung ist offenbar auf eine Verunreinigung des Äthers zurückzuführen, denn die Lösung einer Probe in über metallischem Natrium aufbewahrtem Äther blieb beim Eindunsten auf dem Wasserbad unverändert.

p-Äthoxyphenyl-1-azido-5-tetrazol (IXd)

p-Äthoxyphenyl-1-hydrazino-5-tetrazol-hydrochlorid wurde mit verdünnter Salzsäure übergossen und unter Kühlung mit

einer Natriumnitritlösung in geringem Überschuß versetzt. Die ätherische Lösung des so gebildeten Azids wurde mit Wasser gewaschen, über Glaubersalz getrocknet und eingedunstet. Der aus Alkohol in Blättchen, aus heißem Wasser in feinen Nadeln krystallisierende Rückstand schmilzt bei 72° und beginnt bei etwa 140° unter Gasentwicklung sich zu zersetzen.

0,1000 g Subst.: 37,5 ccm N (18°, 750 mm).

$C_9H_9ON_7$ Ber. N 42,42 Gef. N 42,52

Ziemlich in heißem Wasser, leicht in Äther und Alkohol löslich. Verpufft im Schmelzröhrchen bei schnellem Erhitzen.

p-Äthoxyphenyl-1-chlor-5-tetrazol (IXe)

Die warme Lösung von p-Äthoxyphenyl-1-amino-5-tetrazol in 2n-Salzsäure wurde längere Zeit mit gasförmigem Stickstofftrioxyd (N_2O_3) behandelt. Die heiß von einem dunkelbraunen Öl getrennte, weingelbe Flüssigkeit schied beim Erkalten Flocken ab. Diese krystallisieren aus Alkohol in weißen Nädelchen, die unter vorhergehendem Schrumpfen bei 99° schmelzen; eine weitere Menge derselben wurde durch Auskochen des zu einer amorphen Masse erstarrten Öls gewonnen. Die Ausbeuten waren aber nur gering.

0,1208 g Subst.: 26,8 ccm N (22°, 751 mm).

$C_9H_9ON_4Cl$ Ber. N 24,95 Gef. N 24,71

p-Äthoxyphenyl-1-chlor-5-tetrazol ist ziemlich leicht in heißem Wasser und Äther, leicht in heißem Alkohol löslich.

Die alkoholische Lösung mit Natrium behandelt, erleidet Spaltung. Ein Teil der so gewonnenen Lösung lieferte mit verdünnter Salzsäure angesäuert und mit Natriumnitritlösung versetzt, eine Diazoniumlösung, welche mit β-Naphthollösung eine schöne Rotfärbung zeigt. Eine andere Probe schied, mit Salpetersäure angesäuert, auf Zusatz von Silbernitratlösung Chlorsilber ab.

p-Äthoxyphenyl-1-chlor-5-tetrazol wurde mit einer alkoholischen Lösung von Natronlauge 2 Stunden auf dem Wasserbad am Rückflußkühler erwärmt. Der nach dem Eindampfen der Lösung verbleibende Rückstand wurde mit Wasser aufgenommen. Das Filtrat schied beim Ansäuern mit verdünnter Salzsäure einen Niederschlag ab, der aus Alkohol in feinen Nädelchen und Blättchen vom Schmp. 168° krystallisiert.

3,560 mg Subst.: 6,890 mg CO_2, 1,560 mg H_2O. — 0,1082 g Subst.: 26,9 ccm N (24°, 750 mm).

$C_9H_{10}O_2N_4$	Ber. C 52,41	H 4,89	N 27,18
	Gef. „ 52,78	„ 4,90	„ 27,36

p-Äthoxyphenyl-1-oxy-5-tetrazol ist mäßig in heißem Wasser, gut in Äther und leicht in heißem Alkohol löslich, krystallisiert aus Wasser in feinen Nädelchen. Löst sich, aus der alkoholischen Lösung mit Wasser in feiner Verteilung ausgefällt, in verdünnter Sodalösung.

Di-p-äthoxyphenyl-1,1′-azo-5,5′-tetrazol (IXf)

Fein gepulvertes p-Äthoxyphenyl-1-amino-5-tetrazol färbt sich auf Zusatz einer wäßrigen Lösung von unterchlorigsaurem Calcium schnell rot. Die Oxydation wurde durch mehrstündiges Erwärmen auf dem Wasserbad vervollständigt. Das Oxydationsprodukt wurde abgesaugt, mit Essigsäure und Wasser gewaschen und aus Eisessig umkrystallisiert. Rote Nädelchen, die bei 223° schmelzen (unter lebhafter Gasentwicklung).

0,1824 g Subst.: 55,55 ccm N (20°, 754 mm).

$C_{18}H_{18}O_2N_{10}$ Ber. N 34,48 Gef. N 34,38

Nicht in Wasser und Äther, wenig in heißem Alkohol, ziemlich in der Hitze in Eisessig, Aceton und Chloroform, leicht in heißem Nitrobenzol löslich; löst sich in konz. Schwefelsäure mit tiefblauer Farbe. Die alkoholische Aufschlämmung einer Probe von p-Äthoxyphenyl-1,1′-azo-5,5′-tetrazol geht auf Zusatz eines Tropfens Natronlauge beim Erwärmen mit braunroter Farbe in Lösung (nicht kolloidal, wie die optische Untersuchung zeigt). Beim Verdünnen der braunroten Lösung mit Wasser fällt die Azoverbindung unverändert wieder aus.

Di-p-äthoxyphenyl-1,1′-azo-5,5′-tetrazol liefert in warmer alkoholisch-wäßriger Natronlauge aufgeschlämmt beim Durchleiten von Luft, besser beim Zutropfen von 30prozent. Wasserstoffperoxyd neben p-Äthoxyphenyl-1-amino-5-tetrazol in größeren Mengen p-Äthoxyphenyl-1-oxy-5-tetrazol, das in Schmelzpunkt und Eigenschaften mit der aus p-Äthoxyphenyl-1-chlor-5-tetrazol gewonnenen Verbindung übereinstimmt.

Di-p-äthoxyphenyl-1,1′-hydrazo-5,5′-tetrazol (IXg)

wurde durch Reduktion von Di-p-äthoxyphenyl-1,1′-azo-5,5′-tetrazol in Alkohol mit metallischem Natrium gewonnen. Das

durch Zusatz von Wasser erhaltene Filtrat schied beim Ansäuern mit verdünnter Salzsäure einen gelben Niederschlag aus, der aus Alkohol in farblosen Nädelchen krystallisierte, die bei 167° unter Gasentwicklung und Braunfärbung schmelzen und 2 Mol. Krystallalkohol enthalten.

0,1240 g Subst.: 31,3 ccm N (22°, 754 mm). — 0,1192 g Subst. (bei 100° im Vakuum getrocknet): 35,9 ccm N (19°, 758 mm).

$C_{18}H_{20}O_2N_{10}.2C_2H_5OH$	Ber. N 28,00	Gef. N 28,22
$C_{18}H_{20}O_2N_{10}$	„ „ 34,31	„ „ 34,36

Nicht in Wasser, kaum in Äther, leicht in Alkohol, in wäßriger Natronlauge mit brauner Farbe löslich. Di-p-äthoxyphenyl-1,1'-hydrazo-5,5'-tetrazol reduziert ammoniakalische Silbernitratlösung in der Kälte.

p-Äthoxyphenyl-1-p-äthoxyphenylamino-5-tetrazol(X) wurde durch Verrühren einer Lösung von Di-p-äthoxyphenylthioharnstoff in Alkohol mit Bleioxyd und Natriumazid im Kohlensäurestrom bei Siedehitze gewonnen. Die beim Eingengen des Filtrats und der alkoholischen Auszüge des Bleisulfidrückstandes gewonnenen Nädelchen wurden durch Waschen mit Wasser von Natriumazid befreit und aus Eisessig umkrystallisiert. Prismatische Kryställchen, die bei 197° schmelzen.

0,1158 g Subst.: 22,1 ccm N (24°, 752 mm).

$C_{17}H_{19}N_5O_2$	Ber. N 21,54	Gef. N 21,06

Nicht in Wasser, sehr schwer in Äther, Alkohol und Benzol, leichter in Aceton und Eisessig löslich. Die alkoholische Lösung gibt mit alkoholischer Silbernitratlösung versetzt auf Zusatz von wenig Ammoniak einen flockigen weißen Niederschlag, der sich im Überschuß des Ammoniaks löst.

m-Xylyl-1-amino-5-tetrazol (XI)

aus m-Xylylthioharnstoff[1]), Natriumazid und Bleiweiß in Alkohol bei Siedehitze. Aus Alkohol weiße Blättchen vom Schmp. 198°.

0,1068 g Subst.: 34,2 ccm N (18°, 763 mm).

$C_9H_{11}N_5$	Ber. N 37,0	Gef. N 36,97

Kaum in Äther, Wasser und Benzol, leicht in heißem Alkohol löslich.

[1]) Ber. **23**, 366 (1890).

α-Naphthyl-1-amino-5-tetrazol (XII)

wurde aus α-Naphthylthioharnstoff [1]), mit Bleiweiß und Natriumazid erhalten. Weiße Blättchen, die bei 194° schmelzen.

0,1015 g Subst.: 0,2325 g CO_2, 0,0402 g H_2O. — 0,1330 g Subst.: 39,9 ccm N (24°, 755 mm).

$C_{11}H_9N_5$	Ber. C 62,65	H 4,27	N 33,17
	Gef. „ 62,49	„ 4,43	„ 33,37

Wenig in heißem Wasser, kaum in Äther, leicht in heißem, weniger in kaltem Alkohol löslich.

Die durch längeres Kochen mit Essigsäureanhydrid gewonnene, in Blättchen krystallisierende Acetylverbindung schmilzt bei 214°.

0,1099 g Subst.: 27,0 ccm N (20°, 748 mm).

$C_{13}H_{11}ON_5$	Ber. N 27,67	Gef. N 27,52

Nicht in Wasser, kaum in Äther, mäßig in heißem, weniger in kaltem Alkohol löslich.

Fällt aus der Lösung in Natronlauge nach längerem Stehen unverändert wieder aus und läßt sich mit n/10-Kalilauge und Phenolphthalein als Indicator titrieren.

Die Lösung von Acetylamino-5-α-naphthyl-1-tetrazol in Alkohol verbrauchte 2,71 ccm n/10-KOH (ber. 2,59 ccm).

Di-α-naphthyl-1,1′-azo-5,5′-tetrazol (XIIa)

wurde durch Erwärmen von α-Naphthyl-1-amino-5-tetrazol in wäßriger Aufschlämmung mit unterchlorigsaurem Calcium in konz. Lösung auf dem Wasserbade gewonnen. Die sich abscheidenden braunroten Flocken wurden mit verdünnter Essigsäure, Wasser und Alkohol gewaschen und aus Eisessig umkrystallisiert.

Feine rote Nädelchen, die bei etwa 180° unter Braunfärbung und schwacher Verpuffung schmelzen.

0,1470 g Subst.: 44,1 ccm N (22°, 752 mm).

$C_{20}H_{14}N_{10}$	Ber. N 33,49	Gef. N 33,43

Nicht in Wasser, kaum in Äther und Alkohol, schwer in Aceton, mäßig in heißem, weniger in kaltem Eisessig löslich. Di-α-Naphthyl-1,1′-azo-5,5′-tetrazol geht, mit Alkohol übergossen, auf Zusatz von Natriumäthylat bei längerem Stehen

[1]) Bull. Soc. chim. France 26, 126 (1876).

nach und nach, schneller beim Erhitzen mit gelbbrauner Farbe in Lösung. Diese bleibt beim Verdünnen mit Wasser zunächst klar und liefert beim Stehen nach und nach, beim Ansäuern sofort, die Azoverbindung zurück. Die Eisessiglösung der Azoverbindung wird beim Erhitzen mit Zinkstaub entfärbt; das Filtrat färbt sich beim Kochen mit Perhydrol rot. Bei der Reduktion entsteht offenbar die Hydrazoverbindung, da α-Naphthyl-1-amino-5-tetrazol durch Perhydrol in Eisessiglösung nicht oxydiert wird.

β-Naphthyl-1-amino-5-tetrazol (XIII)

stellt, aus β-Naphthylthioharnstoff (Schmp. 186°)[1]) mit Bleioxyd und Natriumazid in Alkohol in der bekannten Weise gewonnen, weiße Blättchen vom Schmp. 193° dar.

0,1000 g Subst.: 0,2299 g CO_2, 0,0400 g H_2O. — 0,1300 g Subst.: 37,3 ccm N (17°, 758 mm).

$C_{11}H_9N_5$	Ber.	C 62,65	H 4,27	N 33,17
	Gef.	„ 62,72	„ 4,37	„ 33,05

Wenig in heißem Wasser (aus dem es in feinen Nädelchen krystallisiert), leichter in heißer 20 prozent. Salzsäure, kaum in Äther, mäßig in heißem, weniger in kaltem Alkohol, leicht in der Hitze in Eisessig löslich.

Die alkoholische Lösung gibt mit alkoholischer Silbernitratlösung einen weißen Niederschlag.

Di-β-naphthyl-1,1'-azo-5,5'-tetrazol (XIIIa)

wurde durch Oxydation von β-Naphthyl-1-amino-5-tetrazol mit unterchloriger Säure in der Wärme gewonnen. Die ausfallenden, dann ausgewaschenen roten Flocken stellen, aus Nitrobenzol umkrystallisiert, sehr feine rote Nädelchen dar, die bei etwa 204° verpuffen.

0,1135 g Subst.: 33,0 ccm N (17°, 760 mm).

$C_{22}H_{14}N_{10}$	Ber. N 33,49	Gef. N 33,58

Nicht in Wasser und Äther, in Alkohol auch in der Wärme nur spurenweise, schwer in heißem Aceton und Eisessig, leicht in heißem Nitrobenzol löslich. Die Azoverbindung

[1]) Ber. **14**, 58 (1881); **23**, 362 (1890).

geht, in Alkohol aufgeschlämmt, auf Zusatz von Natriumäthylatlösung in der Wärme in Lösung und fällt bei Zugabe von Wasser unverändert wieder aus.

Die Eisessiglösung wird auf Zusatz von Zinkstaub offenbar unter Bildung der Hydrazoverbindung entfärbt.

Über die Umsetzung von Benzoylchlorid mit dem Einwirkungsprodukt von Methylmagnesiumjodid auf Phenyl-1-tetrazol

Zu einer aus 1 g (40 MM.) Magnesiumspänen und 5,7 g (40 MM.) Jodmethyl in 50 ccm trockenem Äther bereiteten Magnesiummethyljodidlösung wurde eine ätherische Lösung von 5,8 g (40 MM.) Phenyl-1-tetrazol bei Zimmertemperatur langsam getropft, wobei sich unter gelinder Erwärmung ein voluminöser Niederschlag bildete. Nach Zugabe von 6 g (40 MM.) Benzoylchlorid wurde das Gemisch 4 Stunden am Rückflußkühler erwärmt, wobei lebhafte Gasentwicklung und fast vollständige Lösung eintrat. Das ätherische Filtrat wurde nach dem Durchschütteln mit verdünnter Salzsäure und Wasser mit entwässertem Glaubersalz getrocknet. Der beim Eindunsten hinterbleibende rötlich gefärbte Rückstand stellt, aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert, verfilzte weiße Nädelchen dar, die bei 126° schmelzen und durch Eigenschaften [1]), Analyse und Schmelzpunkt einer Mischprobe als Phenylbenzoylcyanamid gekennzeichnet wurden.

0,0989 g Subst.: 0,2751 g CO_2, 0,0381 g H_2O. — 0,0911, 0,1924 g Subst.: 10,25, 21,60 ccm N (20, 20,5°, 747, 754 mm).

$C_{14}H_{10}ON_2$	Ber. C 75,64	H 4,54	N 12,61
	Gef. „ 75,88	„ 4,31	„ 12,58, 12,65

Meinen Privatassistenten, den Herren Dr. M. Merkle und Dr. F. Hanusch, sage ich für ihre ausgezeichnete Hilfe bei der Überprüfung und Ergänzung der in den eingangs genannten Dissertationen vorliegenden Untersuchungsergebnisse auch an dieser Stelle meinen besten Dank.

---

[1]) E. Fromm, Ber. 28, 1306 (1895); N. Rizzo, Gazz. chim. ital. 28, II, 69 (1898); Chem. Zentralbl. 1898, II, 713.

Mitteilung aus dem Chemischen Institute der Universität Breslau

Über die Acetylierung der Harnsäuren

Von **Heinrich Biltz** und **Heinz Pardon**

(Eingegangen am 27. Juni 1932)

Über die Einwirkung kochenden Essigsäureanhydrids auf Harnsäuren weiß man wenig. Von der 7-Methyl-harnsäure ist eine Monoacetylverbindung durch Bülow[1], von der 3,9-Dimethyl-harnsäure eine Monoacetylverbindung durch Krzikalla[2]) dargestellt worden. Bei der ersteren ist die Stellung des Acetyls unbekannt; bei der 3,9-Dimethyl-harnsäure wurde angenommen, daß sie das Acetyl in Stellung 1 aufnimmt; doch erhoben sich in der Folgezeit Bedenken gegen die Begründung. Von der Harnsäure selbst ist keine Acetylverbindung bekannt, bei vielstündigem Kochen ihrer Mischung mit Essigsäureanhydrid, zumal in Gegenwart von Pyridin, war als Produkt einer weitgehenden Umsetzung über Zwischenprodukte 8-Methyl-xanthin gewonnen worden.[3]) In gleicher Weise entstanden aus 3-Methyl-harnsäure und aus 1,3-Dimethyl-harnsäure Methylderivate des 8-Methyl-xanthins.

Wir stellten uns die Aufgabe, die Harnsäure selbst und alle Methylderivate der Harnsäure auf ihre Acetylierbarkeit durch kochendes Essigsäure-anhydrid zu prüfen, und die Stelle des eingetretenen Acetyls festzulegen. Unsere Untersuchung ergab zunächst, daß die Harnsäure selbst und neun Methylharnsäuren zur Bildung von Acetylderivaten fähig sind, fünf nicht. Nämlich:

---

[1]) H. Biltz u. Mitarbeiter, Ann. Chem. **423**, 132 (1921).

[2]) H. Biltz u. H. Krzikalla, Ann. Chem. **457**, 131 (1927).

[3]) C. F. Boehringer u. Söhne, D.R.P. 121224; Chem. Zentralbl. **1901**, II, 71; H. Biltz u. W. Schmidt, Ann. Chem. **431**, 70 (1923).

Acetyl-derivate liefern:

Harnsäure (Diacetylverbindung)	1,3-Dimethyl-harnsäure
1-Methyl-harnsäure (Diacetylverbind.)	1,7- „ „
3- „ „	1,9- „ „
7- „ „	3,9- „ „
9- „ „	1,3,9-Trimethyl-harnsäure

Acetylierung erfolgte nicht bei:

3,7-Dimethyl-harnsäure	1,3,7-Trimethyl-harnsäure
7,9- „ „	1,7,9- „ „
	3,7,9- „ „

Von besonderem Interesse ist die Feststellung der Stellung, an die das Acetyl tritt. Von vornherein ist anzunehmen, daß der am wenigsten azide Wasserstoff ersetzt wird; und das ist nach früheren Untersuchungen[1]) der in Stellung 7 stehende; nächst ihm wäre der in Stellung 1 in Betracht zu ziehen.

In der Tat spricht verschiedenes für Stelle 7. So die Erfahrung, daß von den 4 Trimethyl-harnsäuren nur die 1,3,9-Trimethyl-harnsäure mit freiem NH in 7 acetylierbar ist. Ferner die Tatsache, daß alle 5 Methyl-harnsäuren, die nicht acetyliert werden konnten, in Stellung 7 alkyliert sind. Für eine Acetylierung in 7 spricht schließlich bei der Harnsäure, bei der 3-Methyl-harnsäure und bei der 1,3-Dimethyl-harnsäure die Boehringersche Feststellung, daß sie bei langdauernder Einwirkung von Essigsäure-anhydrid in Derivate des 8-Methyl-xanthins übergehen, was — wie H. Biltz und W. Schmidt bei der Harnsäure gezeigt haben — durch intermediäre Aufnahme eines Acetyls in 7 verständlich wird. Große Schwierigkeiten bereiteten die 7-Methyl-harnsäure und die 1,7-Dimethyl-harnsäure, da in ihnen die Stelle 7 besetzt ist; zumal die letztere, in der die beiden minder aziden Stellen Methyle tragen. Bei ihnen muß das Acetyl den Wasserstoff von Stellung 3 oder 9 ersetzt haben, so unwahrscheinlich es auch ist, daß ein Acetyl in die stärker aziden Stellen 3 oder 9 tritt. Auch auf die Diacetylverbindung der 1-Methyl-harnsäure ist zu verweisen, bei der das eine Acetyl an 7 stehen kann, das andere aber einen anderen Platz haben muß.

[1]) H. Biltz u. Li Hermann-Klemm, Ber. 54, 1688 (1921).

Die vorstehende statistische Überlegung führt somit nicht zu einer Klärung; höchstens zu der Vermutung, daß bei einigen Methyl-harnsäuren die Acetylierung in 7 eingreift. Der beim Studium der Methyl-harnsäuren zum Nachweise der Stellung der Methyle erfolgreiche Weg, die Harnsäure mit Chlor oder mit anderen Stoffen umzusetzen, das Umsetzungsprodukt zu spalten, und aus den Spaltstücken zu ersehen, in welchem, und an welcher Stelle das Acetyl steht, und daraus einen Rückschluß auf die Stelle des Acetyls in der Acetyl-harnsäure zu machen, versagte, weil das Acetyl fast stets bei den Umsetzungen austritt. Nur bei der 1,3,9-Trimethyl-harnsäure ließ sich, wie demnächst beschrieben werden soll, ein Abbau des Acetylderivates zu 1-Acetyl-iso-apokaffein[1]) ermöglichen, der aber für die Konstitutionsfrage von geringerer Bedeutung ist, da das Acetyl nur den Wasserstoff an 7 ersetzt haben kann. Von Interesse ist dabei der Nachweis, daß das Acetyl am Stickstoff sitzt und nicht etwa als Acetoxyl am Kohlenstoffatome 8.

So blieb als mildeste Umsetzung nur die Methylierung mit Diazomethan, bei der das Acetyl erhalten bleiben konnte, während die Wasserstoffatome, die noch am Stickstoff frei stehen, durch Methyl ersetzt werden. Wenn nun aus der entstehenden Alkyl-trimethyl-harnsäure das Acetyl abgespalten wird, mußte ein Studium der erhaltenen Trimethyl-harnsäure die Stelle des Acetyls ergeben.

Auch hiermit hatten wir keinen Erfolg, solange wir ein in der bisher üblichen Weise aus Nitroso-methyl-urethan hergestelltes Diazomethan benutzten. Bei seiner Einwirkung auf acetylierte Methyl-harnsäuren wurde in den von uns geprüften Fällen das Acetyl größtenteils abgespalten, und Tetramethylharnsäure erzeugt; in kleiner Menge waren ihr wohl die gesuchten Acetyl-trimethyl-harnsäuren beigemengt; aber eine Klärung gelang so nicht.

Unser Ziel wurde erst erreicht, als wir eine reine ätherische Diazomethanlösung verwandten, wie sie nach einer Vorschrift von Arndt und Amende[2]) aus Nitroso-methylharnstoff und konz. Kalilauge leicht erhalten wird. Wichtig

---

[1]) H. Biltz u. L. Loewe, Ber. **64**, 1018 (1931).

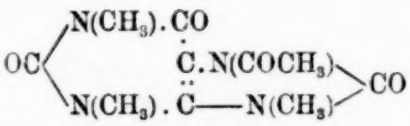
[2]) Fr. Arndt u. J. Amende, Ztschr. angew. Chem. **43**, 444 (1930).

war, daß sie frei von Methylalkohol ist. Daß solche reine Lösungen von Diazomethan methylierend wirken, aber Acetyle gar nicht, oder viel weniger leicht als die Methylalkohol-haltigen Lösungen abspalten, wurde letzthin gezeigt.[1]) Mit ihnen gelang die Lösung unseres Problems.

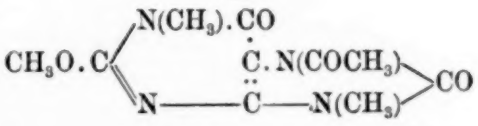
Besonders einfach lag der Fall bei der 3-Methyl-harnsäure und der 1,3-Dimethyl-harnsäure. Beide gehen glatt in 1,3,9-Trimethyl-7-acetyl-harnsäure (Formel I) über, die genau bekannt war und bei Verseifung 1,3,9-Trimethyl-harnsäure lieferte. Beide haben das Acetyl somit in Stellung 7.

Auch die Acetylderivate der 9-Methyl-harnsäure und der 1,9-Dimethyl-harnsäure sind in 7 acetyliert. Bei der Methylierung entsteht aber 1,9-Dimethyl-2-methoxy-7-acetyl-6,8-dioxy-purin (Formel II); also ein Isomeres zur 1,3,9-Trimethyl-7-acetyl-harnsäure (Formel I), das sich

I



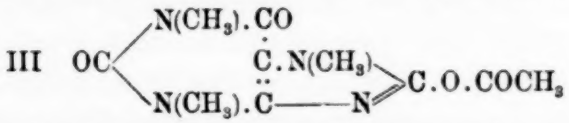
II



in diese durch thermische Umlagerung überführen läßt. Verseifung lieferte das noch nicht bekannte 1,9-Dimethyl-2-methoxy-6,8-dioxy-purin, das ebenfalls thermisch, wenn auch weniger glatt, zu 1,3,9-Trimethylharnsäure isomerisiert werden konnte.

Von größtem Interesse war nun das Studium der 7-Methyl-acetyl-harnsäure und der 1,7-Dimethyl-acetyl-harnsäure. In lebhafter Umsetzung entstand aus beiden glatt das bisher noch nicht beschriebene 8-Acetoxyl-kaffein (Formel III).

III

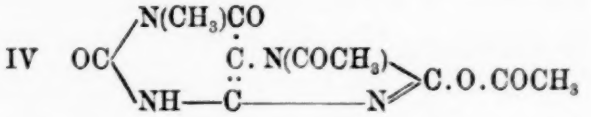


Beim Abrauchen mit alkoholischer Salzsäure oder auch schon oberhalb seines Schmelzpunktes verlor es das Acetyl und lieferte 1,3,7-Trimethyl-harnsäure, die durch ihre Eigenschaften und durch Umsetzungsprodukte sicher erkannt wurde. Gegen die Möglichkeit, daß das Acetyl am Stickstoff in 9 steht, daß also eine

[1]) H. Biltz, Ber. 64, 1146 (1931).

7-Methyl-9-acetyl-harnsäure bzw. eine 1,7-Dimethyl-9-acetyl-harnsäure vorläge, spricht die Erfahrung, daß keine einzige Harnsäure mit Acetyl in 9 gefunden wurde; vor allem aber die Ergebnisse der Chlorierung, über die in einer folgenden Abhandlung berichtet werden wird: eine Harnsäure mit Methyl in 7 und Acetyl in 9 müßte dabei ein 4,5-Dichlorid oder eine entsprechende Chloracetoxyl-Verbindung liefern, was nicht der Fall ist. Von Interesse ist, daß das 8-Acetoxyl-kaffein nicht durch Acetylierung von 1,3,7-Trimethyl-harnsäure zu erhalten war. Ersichtlich stört hier das Methyl in 3.

Eine Sonderstellung nimmt die Diacetyl-Verbindung der 1-Methyl-harnsäure ein. Nach den eben mitgeteilten Erfahrungen war anzunehmen, daß das eine Acetyl in Stellung 7 tritt, und das zweite — ebenso wie bei der 1,7-Dimethyl-harnsäure — als Acetoxyl nach 8. Die Diacetylverbindung wäre somit als 1-Methyl-7-acetyl-8-acetoxyl-xanthin (Formel IV) aufzufassen. Möglich war, daß das Acetoxyl auch

IV 

an 2 steht. Unsere Untersuchung bestätigte Formel IV. Mit reinem Diazomethan entstand 1,3-Dimethyl-7-acetyl-8-acetoxyl-xanthin, das durch Verseifung in 1,3-Dimethyl-harnsäure überführbar war. Somit ist in unserer 1-Methyl-diacetyl-harnsäure der Wasserstoff an 3 noch vorhanden, und Acetoxyl muß an 8 stehen. Methylierung mit Methylalkohol-haltigem Diazomethan führte zu 1,3,9-Trimethyl-7-acetyl-harnsäure, wodurch das Acetyl in 7 sichergestellt ist. Das andere Acetyl, das wir als am Sauerstoff in 8 gebunden annehmen, tritt viel leichter aus; wie demnächst mitgeteilt werden wird, tritt es auch bei der Chlorierung in Eisessig leicht aus, was für die von uns gewählte Stellung spricht. Schließlich unterstützt das Äußere des Stoffes unsere Auffassung: während die übrigen Acetyl-harnsäuren als derbe Nadeln krystallisieren, bildet unsere Diacetyl-Verbindung lange, feine, wie Kaffein verfilzte, biegsame Krystallfäden.

Die Harnsäure selbst schließt sich bei der Acetylierung — wie auch sonst vielfach — der 1-Methyl-harnsäure an. Auch

sie nimmt zwei Acetyle auf, deren eines sicher an 7 steht; denn bei der Einwirkung von reinem Diazomethan entsteht glatt 1,3,9-Trimethyl-7-acetyl-harnsäure. Das zweite Acetyl steht zweifellos als Acetoxyl an Stelle 8; da es nur locker sitzt, konnte kein bindender Beweis dafür gebracht werden. Es läßt sich durch Wasser schon bei Zimmertemperatur abspalten, wobei die 7-Acetyl-harnsäure entstand.

Zuletzt bleibt die Acetylverbindung der 3,9-Dimethyl-harnsäure übrig, deren Konstitutionsaufklärung schon Krzikalla[1]) viel Mühe gemacht hatte. Bei ihr versagt unsere Methode mit Diazomethan; denn es wirkt nicht ein. Dies Versagen entspricht vollkommen früheren Erfahrungen[2]), nach denen Diazomethan die in 3 und 9 methylierten Harnsäuren nicht weiter methyliert. Somit läßt sich die Stellung des Acetyls auf dem bisher bewährten Wege nicht feststellen.

In der Krzikallaschen Arbeit waren zwei Gründe dafür angeführt, daß das Acetyl seinen Platz an 1 hätte. Einmal ließ sich aus 3,9-Dimethyl-acetyl-harnsäure mit Dimethylsulfat und Natronlauge 3,7,9-Trimethyl-harnsäure erhalten. Es wurde angenommen, daß zunächst Methylierung in 7 erfolgt, und dann erst das Acetyl abgespalten wird; würde andererseits zunächst Verseifung, und dann erst Methylierung eintreten, so war Tetramethyl-harnsäure zu erwarten. Dieser Schluß ist nicht bindend. Eine Nachprüfung lehrte, daß — wie nach unseren jetzigen Erfahrungen über die geringe Festigkeit des Acetyls in Acetyl-harnsäuren auch wahrscheinlich ist — zunächst das Acetyl abgespalten wird, auch wenn bei 0° gearbeitet wird. Alsdann führt Dimethyl-sulfat ein Methyl nach 7 und dann erst nach 1. Je nach der Dauer der Methylierung erhält man demnach Tetramethyl-harnsäure oder Gemische von ihr mit 3,7,9-Trimethyl-harnsäure und 3,9-Dimethyl-harnsäure. Genau ebenso verhielt sich 3,9-Dimethyl-harnsäure bei gleicher Behandlung. Ein Schluß auf die Stellung des Acetyls ist also nicht möglich.

Der zweite Grund, der in der Krzikallaschen Arbeit für die Stellung des Acetyls in 1 angeführt war, entfällt

[1]) H. Biltz u. H. Krzikalla, Ann. Chem. 457, 154 (1927).
[2]) H. Biltz u. F. Max, Ber. 53, 2329 (1920).

ebenso; vielmehr steht auch in der 3,9-Dimethyl-acetyl-harnsäure das Acetyl an 7. Hierüber ist in der folgenden Abhandlung berichtet.

Zusammenfassung

Die Erfahrungen dieser Untersuchung lassen sich in folgenden Sätzen zusammenfassen:

1. Eine Acetylierung von Harnsäuren durch kochendes Essigsäureanhydrid erfolgt nur im Glyoxalon-ringe. Sie tritt nicht ein, wenn die Stellen 7 und 9 alkyliert sind (7,9-; 1,7,9-; 3,7,9-).

2. Eine Acetylierung von Harnsäuren durch kochendes Essigsäureanhydrid erfolgt in 7, wenn Stellung 7 unbesetzt ist (Harnsäure; 1-; 3-; 9-; 1,3-; 1,9-; 3,9-; 1,3,9-).

3. Bei besetzter Stelle 7 entsteht unter den gleichen Bedingungen ein 8-Acetoxyl-xanthin, wenn 9 und 3 unbesetzt sind; ersteres ist verständlich, weil das Wasserstoffatom in Stellung 9 unentbehrlich ist; letzteres ist sehr bemerkenswert. Denn es zeigt eine Wirkung des verhältnismäßig fern im Sechsringe stehenden Alkyls an 3 auf den Glyoxalonring (7-; 1,7-, während eine Acetylierung ausbleibt bei 3,7- und 1,3,7-; und keine Acetoxyl-Verbindung bei 3-, 1,3- entstand).

4. Im Einklange mit diesen Erfahrungen treten zwei Acetyle — eines an 7, das andere als Acetoxyl an 8 — in die Harnsäure ein, wenn außer Stellung 7 und 9 auch die Stellung 3 unbesetzt ist (Harnsäure; 1-).

Der Einfluß der Stelle 3 auf die Reaktionsfähigkeit des Glyoxalonringes ist schwer verständlich. Er zeigt sich aber auch bei anderen Umsetzungen. So darin, daß die Harnsäuren 3,9- und 1,3,9- sich durch Chlorieren in Gegenwart von Essigsäureanhydrid in 4,5-Chloracetoxyl-Verbindungen überführen lassen, was sonst nur bei den alkylierten Harnsäuren stattfindet, die in 7 und 9 substituiert sind. Im allgemeinen scheint ein Alkyl an 3 den Glyoxalon-typus zu stabilisieren, während NH in Stellung 3 eine Umlagerung zum Oxyglyoxalin-typus ermöglicht. Ein Erklärungsversuch wird in anderem Zusammenhange gegeben werden.

Methylierungsregeln

Die Methylierung der acetylierten Harnsäuren hat eine Reihe von Erfahrungen geliefert, deren Zusammenfassung und deren Vergleich mit den bei methylierten Harnsäuren gefundenen Regeln sich lohnt.

Bei der Methylierung von Harnsäuren durch Diazomethan hatten sich folgende Regeln ergeben[1]):

1. Methylierung unterbleibt, wenn die Stellen 3 und 9 alkyliert sind.

2. Wenn 9 nicht besetzt ist, entsteht stets 8-Methoxyl-kaffein.

3. Wenn 9 besetzt, 3 aber frei ist, entsteht 1,7,9-Trimethyl-2-methoxyl-6,8-dioxy-purin.

Anders verhalten sich die acetylierten Harnsäuren bei der Einwirkung von Diazomethan. Es sei festgestellt:

a) Acetyl an 7 verhindert Methoxylbildung an 8. Beispiele: 3-Methyl-7-acetyl-harnsäure und 1,3-Dimethyl-7-acetyl-harnsäure, die beide 1,3,9-Trimethyl-7-acetyl-harnsäure liefern. Der Unterschied gegen die methylierten Harnsäuren 3,7- und 1,3,7-, die Methoxyl-kaffein liefern, ist augenscheinlich.

b) Wenn Methyl an 9 steht, an 3 aber kein Alkyl, ist Methoxylbildung an 2 möglich. Das entspricht der obigen Regel 3. Beispiele: 9-Methyl-7-acetyl-harnsäure und 1,9-Dimethyl-7-acetyl-harnsäure.

c) Wenn Acetoxyl an 8 steht, erfolgt Methylierung nur am Stickstoff. Beispiele: 7-Methyl-8-acetoxyl-harnsäure, 1,7-Dimethyl-8-acetoxyl-harnsäure, 1-Methyl-7-acetyl-8-acetoxyl-harnsäure. Das entspricht völlig dem Verhalten der methylierten Harnsäuren, die mit Diazomethan nur zu Verbindungen mit einem Methoxyl führen, das in Stellung 2 oder 8 mit Doppelbindung $\Delta 2,3$ oder $\Delta 8,9$ steht. Hier verhindert das Acetoxyl an 8 mit Doppelbindung 8,9 das Entstehen eines Methoxyls an 2.

Hiermit wird das Verhalten der Diacetyl-harnsäure und der 1-Methyl-diacetyl-harnsäure verständlich. Bei

[1]) H. Biltz u. Fr. Max, Ber. **53**, 2329 (1920).

ersterer werden zunächst zwei Methyle nach 1 und 3, bei letzterer eines nach 3 treten; dann verseift das Acetoxyl in 8 bei der Diacetyl-harnsäure ohne weiteres, bei der 1-Methyl-diacetyl-harnsäure in Gegenwart von Methylalkohol, und ein weiteres Methyl tritt nach der vorstehenden Regel a) an den Stickstoff 9. Es entsteht je 1,3,9-Trimethyl-7-acetyl-harnsäure. Wird bei der Methylierung von 1-Methyl-diacetyl-harnsäure aber Piperidin zugesetzt (vgl. Versuchsteil), so spaltet dieses beide Acetyle ab, und nach der vorstehenden Regel 1 bildet sich 8-Methoxyl-kaffein.

Beschreibung der Versuche

Acetylierung der 1,3,9-Trimethyl-harnsäure

1,3,9-Trimethyl-harnsäure wurde in der vor kurzem beschriebenen Weise[1]) aus 1,3-Dimethyl-harnsäure hergestellt.

1,3,9-Trimethyl-7-acetyl-harnsäure (Formel I)

In 50 ccm kochendem Essigsäureanhydrid lösten sich 5 g 1,3,9-Trimethyl-harnsäure bald auf; aber nicht wesentlich mehr. Sobald — höchstens nach 20 Minuten — alles gelöst war, wurde abkühlen gelassen, wobei sich etwa 5 g Krystallnadeln abschieden. Nach schnellem Umkrystallisieren aus Methylalkohol Schmp. 235° (k. Th.).

0,1024 g Subst.: 19,5 ccm N (18°, 753 mm, 50prozent. KOH).

$C_{10}H_{12}O_4N_4$ Ber. N 22,2 Gef. N 22,2

Wenig löslich in den meisten organischen Lösungsmitteln; reichlich in Chloroform, Eisessig und Essigsäureanhydrid. (Löslichkeit etwa 10 beim Sieden). Wasser verseifte langsam, Natronlauge schnell.

Charakteristisch ist, daß der Stoff in zweierlei Form krystallisiert, von denen die eine instabil ist. Kühlt man eine starke Lösung in niederen Alkoholen, am besten Methylalkohol, schnell ab, so kommen sehr feine, zu Büscheln vereinigte Nädelchen. Nach etwa 10 Minuten gehen die Nädelchen wieder in Lösung, und an der Wandung scheiden sich derbe, glänzende, vierseitige Prismen, die in Pyramiden endigen, ab. Beide Krystallarten haben den gleichen Schmelzpunkt. Durch

[1]) H. Biltz u. H. Pardon, Ber. 63, 2878 (1930).

stärkeres Kühlen mit einer Kältemischung läßt sich der Übergang in die Prismen verlangsamen, z. B. auf $^1/_2$ Stunde. Die Nadeln entstehen wieder, wenn man die Prismen durch Erwärmen löst, und die Lösung erneut abkühlt. Gleiches beobachtet man bei Lösungen in Eisessig und Essigsäureanhydrid; doch erfolgt die Umwandlung schneller. Aus Essigester und Aceton kam, auch bei schneller, starker Kühlung, stets nur die stabile Form; ebenso ersichtlich aus Chloroform.

Acetylierung der 3-Methyl-harnsäure

Das Ausgangsmaterial wurde nach W. Traube bereitet. Es sei darauf hingewiesen, daß bei der Nitrosierung vorsichtig zu arbeiten ist; die Salzsäure darf zu der mit Natriumnitrit versetzten, 60° warmen Lösung nur langsam zugesetzt werden, wie bei der entsprechenden Vorschrift für 3-Äthyl-harnsäure[1]) besonders bemerkt wurde. Sonst sinkt die Ausbeute. Im übrigen sind die Ausbeuten an Zwischenprodukten und Endprodukt dieselben, wie früher[2]) angegeben wurde. Trotz des langen Weges ist das Verfahren vortrefflich.

3-Methyl-7-acetyl-harnsäure

1 g entwässerte 3-Methyl-harnsäure löste sich in 200 ccm kochendem Essigsäure-anhydrid binnen 2 Stunden auf. Aus der bei Unterdruck auf 50 ccm eingeengten Lösung kamen in quantitativer Ausbeute Nädelchen. Schmelzpunkt unscharf gegen 300° (k. Th.) unter starker Zersetzung.

2,731 mg Subst.: 0,589 ccm N (16°, 737 mm).

$C_8H_8O_4N_4$ Ber. N 25,0 Gef. N 24,6

Heißes Wasser spaltet das Acetyl teilweise, Natronlauge völlig ab. Mäßig löslich in Eisessig, Essigsäureanhydrid; sonst wenig löslich, in Äther kaum. Aus Essigsäureanhydrid krystallisieren gut ausgebildete Prismen mit schrägen, parallelen Endflächen.

Methylierung zu 1,3,9-Trimethyl-7-acetyl-harnsäure. Methyliert wurde mit reiner ätherischer, von Wasser und Methylalkohol freier Diazomethanlösung (Arndt). Die Gasentwicklung war mäßig stark. Gelegentlich wurde der Bodensatz mit einem Glasstabe zerrieben. Nach 24 Stunden

[1]) H. Biltz u. E. Peukert, Ber. 58, 2192 (1925).
[2]) H. Biltz u. M. Heyn, Ber. 52, 769 (1919).

war die Umsetzung beendet. Der Abdampfungsrückstand war, als Zeichen völliger Substitution der vier Harnsäure-NH, in Chloroform restlos löslich. Umkrystallisiert wurde aus Methylalkohol, wobei 1,3,9-Trimethyl-7-acetyl-harnsäure von den eben beschriebenen Eigenschaften erhalten wurde. Ausbeute 3 g aus 3,5 g.

3,445 mg Subst.: 0,636 ccm N (17°, 759 mm).

$C_{10}H_{12}O_4N_4$ Ber. N 22,2 Gef. N 21,6

Acetylierung der 1,3-Dimethyl-harnsäure

1,3-Dimethyl-harnsäure wurde entweder aus Harnsäure über Pseudo-harnsäure hergestellt[1]; Ausbeute etwa 35 g aus 50 g Harnsäure. Oder aus Theophyllin[2]; es empfahl sich, die Lösung von Theophyllin in Eisessig nur eben bis zur beginnenden Krystallabscheidung abzukühlen, und dann unter Einhaltung von 40° sofort Chlor einzuleiten; reduziert wurde durch Stannochlorwasserstoff. Ausbeute 30—35 g aus je 50 g Theophyllin.

1,3-Dimethyl-7-acetyl-harnsäure

Aus einer durch 2stündiges Kochen bereiteten Lösung von 5 g 1,3-Dimethyl-harnsäure in 500 ccm Essigsäureanhydrid krystallisierten beim Abkühlen 5 g Nädelchen. Schmelzpunkt unscharf bei 304° (k. Th.) unter starker Zersetzung.

0,1123 g Subst.: 23,0 ccm N (18°, 747 mm, 23prozent. KOH).

$C_9H_{10}O_4N_4$ Ber. N 23,5 Gef. N 23,2

Verseifung setzte schon beim Umkrystallisieren aus Wasser ein; quantitativ erfolgte sie mit Lauge.

Methylierung zu 1,3,9-Trimethyl-7-acetyl-harnsäure erfolgte genau wie bei der 3-Methyl-acetyl-harnsäure.

5,974 mg Subst.: 1,175 ccm N (17°, 749 mm).

$C_{10}H_{12}O_4N_4$ Ber. N 22,2 Gef. N 22,8

Acetylierung der 9-Methyl-harnsäure

Die Bereitung von 9-Methyl-harnsäure konnte etwas vereinfacht werden. Bisher wurde nach einer von Heyn[3] ausgearbeiteten Vorschrift Harnsäure in alkalischer Lösung mit Jodmethyl umgesetzt, wobei ein Gemisch vorwiegend von 3- und 9-Methyl-harnsäure ent-

[1] H. Biltz u. M. Heyn, Ann. Chem. 423, 185 (1921).
[2] H. Biltz u. K. Strufe, Ann. Chem. 413, 159, 160 (1916).
[3] H. Biltz u. M. Heyn, Ann. Chem. 413, 89 (1916).

stand, das dann weiterhin getrennt wurde. Die Methylierung wurde in einem Kupferkolben unter Druck vorgenommen. Dies ließ sich durch Verwendung von Dimethylsulfat umgehen, wodurch auch der starke Verbrauch an Methyljodid, der für 3 g 9-Methyl-harnsäure 57 g betrug, vermieden wurde. Wir verfuhren wie folgt:

30 g rohe Harnsäure werden mit Wasser verrieben, mit Wasser — insgesamt 2 Litern — in einen Kolben gespült und durch Zugabe von 30 g Kaliumhydroxyd in Lösung gebracht. 55 g Dimethylsulfat werden hinzugegeben, ein Steigrohr wird aufgesetzt, und der Kolben unter häufigem Umschwenken im Wasserbade unter dem Abzuge erhitzt, bis alles Dimethylsulfat in etwa $1^1/_2$ Stunden verbraucht ist. Die klare Lösung wird noch heiß angesäuert und in Bechergläsern über Nacht langsam erkalten gelassen. Ausbeute 20—25 g Rohprodukt.

Die Trennung erfolgt nach der zitierten Vorschrift durch Chlorieren in Eisessig, wobei sich 9-Methyl-chlor-pseudo-harnsäure ausscheidet. Diese wird mit Stanno-chlorwasserstoff zu 9-Methyl-pseudoharnsäure reduziert, und diese schließlich durch Verkochen mit viel konz. Salzsäure zu 9-Methyl-harnsäure zusammengeschlossen. Da die 9-Methyl-harnsäure von der Reduktion her recht reichlich Zinn zurückhält, ist es vor weiterer Verarbeitung unbedingt nötig, sie zwei- bis dreimal mit Ammoniak zu lösen und durch Ansäuern mit Salzsäure wieder zu fällen. Eine Unbequemlichkeit dabei ist, daß sich 9-Methylharnsäure beim Fällen ihrer Salzlösungen durch Säure gewöhnlich in so feiner Verteilung abscheidet, daß sie dann durchs Filter geht, oder bei Verwendung besonders dichter Filter ihr Abfiltrieren ungewöhnlich lange dauert, oder es entsteht eine Gallerte. Man umgeht das dadurch, daß man aus stark verdünnter Lösung (auf Methylharnsäure höchstens 0,3 prozent.) bei Siedehitze fällt, den Kolben mit Tuch umwickelt und langsam abkühlen läßt.

Ein anderer Weg der Trennung geht über die Bariumsalze.[1])

9-Methyl-7-acetyl-harnsäure

Zur Acetylierung ist reine 9-Methyl-harnsäure und reines, frisch fraktioniertes Essigsäure-anhydrid zu verwenden. 1 g 9-Methyl-harnsäure löst sich bei 5 stündigem Kochen in 500 ccm Essigsäureanhydrid. Die Lösung wird bei Unterdruck aus dem Wasserbade auf etwa 20 ccm eingekocht, und die dabei entstehende Abscheidung durch Zugabe der dreifachen Menge Äther vervollständigt. Ausbeute quantitativ. Das Präparat stellt ein feines Pulver dar und weist unter dem Mikroskope keine Krystallform auf. Auch durch einen Schmelz- oder Zersetzungspunkt ist der Stoff nicht charakterisiert; oberhalb 300° setzt langsam Zersetzung ein.

[1]) H. Biltz u. M. Heyn, Ber. 52, 798 (1919).

3,666 mg Subst.: 0,789 ccm N (22°, 756 mm).

$C_8H_8O_4N_4$ Ber. N 25,0 Gef. N 24,8

In den üblichen Lösungsmitteln außerordentlich wenig oder nicht löslich. Laugen nahmen unter Verseifung auf; stärkere Lösungen erstarrten beim Ansäuern in charakteristischer Weise zu Gallerten, die erst langsam ein feines Pulver von 9-Methyl-harnsäure fallen ließen.

Die Methylierung zu 1,9-Dimethyl-7-acetyl-2-methoxyl-6,8-dioxypurin (Formel II) erfolgte mit reiner Diazomethanlösung glatt und quantitativ. Der nach Wegdampfen des Äthers bleibende Rückstand löste sich völlig in Chloroform. Er wurde aus Methylalkohol umkrystallisiert. Ährenartige Nadelbüsche. Schmp. 150° (k. Th.) ohne Zers.; bei weiterem Erhitzen wurde die Probe wieder fest und schmolz nun bei etwa 230°; durch Umlagerung war dabei 1,3,9-Trimethyl-7-acetyl-harnsäure entstanden.

2,784 mg Subst.: 0,547 ccm N (16°, 754 mm).

$C_{10}H_{12}O_4N_4$ Ber. N 22,2 Gef. N 23,0

Sehr leicht löslich in Chloroform; leicht in Methylalkohol; kaum in Äther.

Umlagerung zu 1,3,9-Trimethyl-7-acetyl-harnsäure. 0,2 g des vorstehenden Stoffes wurde im Paraffinbade 1 Stunde auf 180° erhitzt. Die etwas gedunkelte Masse wurde mit Chloroform ausgezogen, und der Rückstand aus Methylalkohol schnell umkrystallisiert. Ausbeute etwa 0,02 g. Schmp. 235° (k. Th.).

4,177 mg Subst.: 0,791 ccm N (16°, 754 mm).

$C_{10}H_{12}O_4N_4$ Ber. N 22,2 Gef. N 22,1

Die Eigenschaften des Präparates waren die oben angegebenen. Zweimaliges Abrauchen mit alkoholischer Salzsäure führte unter Abspaltung des Acetyls in 1,3,9-Trimethyl-harnsäure über.

1,9-Dimethyl-2-methoxyl-6,8-dioxy-purin. 0,2 g 1,9-Dimethyl-7-acetyl-2-methoxyl-6,8-dioxy-purin wurden zweimal mit alkoholischer Salzsäure auf dem Wasserbade abgeraucht. Der Rückstand schmolz bei 275° (k. Th.) ohne Zers.; die Schmelze wurde bei weiterem Erhitzen wieder fest,

und bei etwa 340° wurde erneutes Schmelzen (1,3,9-Trimethyl-harnsäure) beobachtet.

4,593 mg Subst.: 1,08 ccm N (17°, 740 mm). — 2,764 mg Subst.: 0,640 ccm N (17°, 752 mm).

$C_8H_{10}O_3N_4$ Ber. N 26,7 Gef. N 26,9, 27,0

Der Stoff löste sich in Wasser und den üblichen organischen Lösungsmitteln wenig; aus Wasser kamen sehr kleine Nädelchen.

Die Isomerisierung zu 1,3,9-Trimethyl-harnsäure, die sich bei der Schmelzpunktbestimmung bemerkbar gemacht hatte, ließ sich in etwas größerem Maßstabe nicht ohne weiteres durchführen, weil Nebenreaktionen störten. Ein Kunstgriff half einigermaßen. Die umzulagernde Probe wurde mit etwa dem Doppelten an Tetramethyl-harnsäure gemischt. Da deren Siedepunkt, wie eine Bestimmung nach Siwoloboff zeigte, bei etwa 415° (nicht korr.) lag, und sie sich bei dieser Temperatur nur unwesentlich zersetzte, eignet sie sich als indifferente Beimengung gut. Das Gemisch wurde 1 Stunde auf 260° erhitzt und zur Entfernung von Tetramethyl-harnsäure mit Chloroform ausgezogen. In geringer Ausbeute wurde so eine Trimethyl-harnsäure erhalten, die bei etwa 330° (k.Th.) unter Bräunung schmolz. Da 1,3,7-Trimethyl-harnsäure wegen des Ausgangsmaterials, 3,7,9-Trimethyl-harnsäure wegen ihres viel höheren Zersetzungspunktes (373—375°) ausgeschlossen sind, und auch 1,7,9-Trimethyl-harnsäure nicht vorliegen kann, weil unser Präparat sich mit Diazomethan nicht umsetzte und somit an 3 und 9 methyliert sein muß, liegt 1,3,9-Trimethyl-harnsäure vor.

Acetylierung der 1,9-Dimethyl-harnsäure

Das Ausgangsmaterial wurde nach einer früher veröffentlichten Vorschrift über 1,9-Dimethyl-isoxanthin hergestellt.[1]) Für die Weiterverarbeitung ist die beschriebene Reinigung über das Ammoniumsalz unerläßlich.

1,9-Dimethyl-7-acetyl-harnsäure

0,5 g 1,9-Dimethyl-harnsäure lösten sich in 125 ccm kochendem Essigsäureanhydrid binnen 2 Stunden auf. Beim

[1]) H. Biltz u. K. Strufe, Ann. Chem. 423, 229 (1921).

Abkühlen krystallisierte 0,3 g, und aus der eingeengten Mutterlauge der Rest. Sehr kleine Nädelchen. Schmp. 282° (k. Th.) unter Aufschäumen.

0,1025 g Subst.: 21,2 ccm N (17°, 747 mm, 23prozent. KOH).

$C_9H_{10}O_4N_4$ Ber. N 23,5 Gef. N 23,5

Das Acetyl ließ sich durch kochendes Wasser zum Teile, durch Laugen völlig abspalten.

Die Methylierung zum 1,9-Dimethyl-7-acetyl-2-methoxyl-6,8-dioxy-purin (Formel II) erfolgte genau, wie eben beschrieben wurde.

3,362 mg Subst.: 0,671 ccm N (17°, 750 mm).

$C_{10}H_{12}O_4N_4$ Ber. N 22,2 Gef. N 22,7

Einige der oben beschriebenen Umsetzungen wurden auch bei diesem Präparate kontrolliert.

Acetylierung der 7-Methyl-harnsäure

Das Ausgangsmaterial wurde aus 7-Methyl-uramil bereitet, das entweder aus Dialursäure, oder aus 5-Oxy-pseudoharnsäure gewonnen war.[1])

7-Methyl-7-acetoxyl-xanthin (7-Methyl-acetyl-harnsäure)

Die von H. Bülow[2]) beschriebene Mono-acetyl-7-methyl-harnsäure hat sich in unserer Untersuchung als eine Acetoxyl-Verbindung herausgestellt; denn sie wurde durch Diazomethan zu 8-Acetoxyl-kaffein methyliert.

8-Acetoxyl-kaffein (Formel III). Die Methylierung vom Acetylierungsprodukte der 7-Methyl-harnsäure durch Diazomethan erfolgte besonders lebhaft. Die Ausbeute war quantitativ. Aus Methylalkohol feine Nadeln. Schmp. 135° (k. Th.) ohne Zersetzung. Die Schmelze wurde bei weiterem Erhitzen wieder fest und schmolz dann nach vorher beginnendem Sintern bei etwa 340° (k. Th.) unter schwacher Bräunung.

4,734 mg Subst.: 0,926 ccm N (18°, 739 mm).

$C_{10}H_{12}O_4N_4$ Ber. N 22,2 Gef. N 22,3

---

[1]) Vgl. H. Biltz, K. Marwitzky u. M. Heyn, Ann. Chem. 423, 127 (1921).

[2]) H. Biltz u. Mitarbeiter, Ann. Chem. **423**, 132 (1921).

Außerordentlich löslich in Chloroform; sehr leicht in Eisessig; gut in Methylalkohol; sehr wenig in Äther.

Die bei der Schmelzpunktbestimmung erfolgte Umsetzung erwies sich als eine Abspaltung von Acetyl unter Bildung von 1,3,7-Trimethyl-harnsäure (Schmp. 345°). Zum Nachweise wurde 0,1 g $^1/_2$ Stunde auf 160° erhitzt, und der Rückstand aus Wasser umkrystallisiert. Nädelchen. Schmp. 345° (k. Th.) unter Zersetzung und Bräunung.

3,659 mg Subst.: 0,811 ccm N (18°, 767 mm).

$C_8H_{10}O_3N_4$ Ber. N 26,6 Gef. N 26,3

Die gleiche 1,3,7-Trimethyl-harnsäure entstand beim Abrauchen von 8-Acetoxyl-kaffein mit alkoholischer Salzsäure auf dem Wasserbade. Zu ihrer scharfen Charakterisierung wurde sie der Einwirkung von Diazoäthan unterworfen, die lebhaft erfolgte. Aus 0,5 g wurden 0,2 g 1,3,7-Trimethyl-9-äthyl-harnsäure vom Schmp. 203—204° (k. Th.)[1]) erhalten. Beim Eindampfen des ätherischen Filtrats hinterblieb 0,3 g 8-Äthoxyl-kaffein vom Schmp. 139—140°. Auch hier entsteht ein Gemisch, indem das Äthyl teils an den Stickstoff in 9, teils an den Sauerstoff an 8 tritt; ganz entsprechend, wie es Max[2]) bei Äthylierung von 1,7,9-Trimethyl-harnsäure erhalten hatte. Eine Nachprüfung bestätigte seinen Befund.

Ebenfalls in Übereinstimmung mit der von Max gefundenen Gesetzmäßigkeit stellten wir fest, daß die in 3 und 9 methylierten Harnsäuren, nämlich die 1,3,9- und die 3,7,9-Trimethyl-harnsäure durch Diazoäthan nicht verändert werden. Ebensowenig wie durch Diazomethan, was Max erprobt hatte.

Acetylierung der 1,7-Dimethyl-harnsäure

Das Ausgangsmaterial wurde aus 1,7-Dimethyl-uramil erhalten.[3]) Herr Dr. A. Sauer fand einen Kunstgriff, der die Darstellung der als Ausgangsmaterial dienenden 1-Methyl-dialursäure sichert und verbessert. Die nach der Vorschrift von Damm[4]) durch Oxydation von Theobromin erhaltene und dann reduzierte Lösung wird gekühlt. Die zunächst kommende, geringe Abscheidung glänzender Krystalle wird bald abgesogen und verworfen. Erst aus dem Filtrate kommt dann fein-

[1]) H. Biltz u. M. Bergius, Ann. Chem. **414**, 60 (1917).
[2]) H. Biltz u. Fr. Max, Ber. **53**, 2337 (1920).
[3]) H. Biltz u. P. Damm, Ann. Chem. **413**, 141 (1916).
[4]) H. Biltz u. P. Damm, Ber. **46**, 3666 (1913).

krystallinisch die Methyl-dialursäure. Unterläßt man die Entfernung der erwähnten zinnhaltigen Verunreinigung und die mit dem Absaugen verbundene Lüftung, so dauert die Krystallisation manchmal sehr lange, und das Präparat ist für weitere Verwendung weniger geeignet.

1,7-Dimethyl-8-acetoxyl-xanthin (1,7-Dimethyl-acetyl-harnsäure)

0,5 g 1,7-Dimethyl-harnsäure löste sich bei etwa 1stündigem Kochen in 125 ccm Essigsäureanhydrid. Nach einer weiteren Stunde Kochens wurde erkalten gelassen, wobei innerhalb 24 Stunden etwa 0,4 g Acetylverbindung auskrystallisierten. Durch Eindampfen der Mutterlauge ließ sich noch etwas mehr gewinnen. Sehr kleine Nädelchen. Schmp. 272° (k. Th.) unter Aufschäumen.

0,1045 g Subst.: 21,8 ccm N (18°, 747 mm, 23prozent. KOH).

$C_9H_{10}O_4N_4$ Ber. N 23,5 Gef. N 23,6

Beim Umkrystallisieren aus Wasser fand teilweise Verseifung statt; durch Lauge völlige.

Methylierung zu 8-Acetoxyl-kaffein erfolgte, wie bei 7-Methyl-acetyl-harnsäure beschrieben ist, glatt und lebhaft, wenn reines Diazomethan (Arndt) verwendet wurde. Das erhaltene 8-Acetoxyl-kaffein glich dem beschriebenen völlig.

3,866 mg Subst.: 0,713 ccm N (18°, 765 mm).

$C_{10}H_{12}O_4N_4$ Ber. N 22,2 Gef. N 21,7

Acetylierung von 1-Methyl-harnsäure

1-Methyl-harnsäure wurde in üblicher Weise aus 1-Methyl-uramil bereitet. Die Darstellung von Methyl-uramil aus Methyl-dialursäure gab auch uns wechselnde Ausbeuten; es gelang uns nicht die Vorschrift sicherer zu gestalten. Viel besser bewährte sich der später empfohlene Weg einer Reduktion von 1-Methyl-violursäure mit Stannochlorwasserstoff zu Methyl-uramil.[1])

1-Methyl-7-acetyl-8-acetoxyl-xanthin (Formel IV) (1-Methyl-diacetyl-harnsäure)

1 g 1-Methyl-harnsäure löste sich in 250 ccm Essigsäureanhydrid bei 3stündigem Kochen. Da sich — anders

[1]) H. Biltz u. Fr. Max, Ber. **54**, 2466 (1921); H. Biltz u. H. Klein, Ber. **58**, 2741 (1925).

als sonst meist — beim Abkühlen nichts abschied, wurde die Lösung bei Unterdruck auf 50 ccm eingedampft. Erst jetzt kam beim Abkühlen eine flockige Abscheidung, die sich durch Zugabe von Äther vervollständigen ließ. Ein scharfer Schmelz- oder Zersetzungspunkt war nicht zu beobachten; von 260 bis 300° dunkelte der Stoff und erlitt bei weiterer Temperatursteigerung Zersetzung. Er verbrannte bei der Analyse schwer.

0,1190 g Subst.: 0,1940 g CO_2, 0,0378 g H_2O. — 3,467 mg Subst.: 0,635 ccm N (20°, 745 mm).

$C_{10}H_{10}O_5N_4$	Ber. C 45,1	H 3,8	N 21,1
	Gef. „ 44,5	„ 3,6	„ 21,2

Außer in Essigsäureanhydrid und Eisessig löste sich der Stoff wenig. Durch siedendes Wasser wurde er teilweise, durch Natronlauge völlig verseift. Es wurde geprüft, ob sich das Acetoxyl durch längere Einwirkung von Wasser bei Zimmertemperatur völlig verseifen ließ. Das war nicht der Fall. 0,2010 g wurden mit 25 ccm Wasser 15 Stunden geschüttelt; dann wurde filtriert und ausgewaschen. Die Auszüge verbrauchten zur Neutralisation gegen Phenolphthalein 2,6 ccm n/10-Natronlauge (log. Titer = 02947). Abgespalten waren somit 5,95% CH_3CO; ber. für 1 CH_3CO = 16,1%.

1,3-Dimethyl-7-acetyl-8-acetoxyl-xanthin

0,5 g 1-Methyl-7-acetyl-8-acetoxyl-xanthin wurde mit reichlicher Menge reiner ätherischer Diazomethanlösung umgesetzt, wobei lebhaft Stickstoff entwich. Am nächsten Tage wurden über 0,4 g Bodenkörper abfiltriert und aus Methylalkohol umkrystallisiert. Sehr kleine Prismen mit schräger Endigung. Schmp. 125° (k. Th.) ohne Zersetzung.

0,1631 g Subst.: 0,2825 g CO_2, 0,0684 g H_2O. — 4,020 mg Subst.: 0,715 ccm N (19°, 760 mm).

$C_{11}H_{12}O_5N_4$	Ber. C 47,1	H 4,3	N 20,0
	Gef. „ 47,2	„ 4,7	„ 20,7

Außerordentlich leicht löslich in Chloroform; reichlich in Methyl- und Äthylalkohol; sehr wenig in Äther.

Verseifung. Die Acetyle ließen sich durch Abrauchen mit alkoholischer Salzsäure entfernen; oder durch Abrauchen mit alkoholischer Ammoniaklösung und Verreiben des Rückstandes mit verdünnter Salzsäure. Nach Umkrystallisieren

aus Wasser entstand ein Präparat von der Zusammensetzung eines Dimethyl-harnsäure-monohydrats.

3,476 mg Subst.: 0,791 ccm N (17°, 752 mm). — 4,016 mg Subst.: 0,335 mg H_2O (bei 170°).

$C_7H_8O_3N_4$, H_2O	Ber. N 26,2	H_2O 8,4
	Gef. „ 26,4	„ 8,3

Da von den Dimethyl-harnsäuren nur die mit Methyl in 1,3-, 1,9- und 3,9- mit Krystallwasser auskrystallisieren, die letztere aber ausscheidet, weil sie in 1 nicht methyliert ist, bleibt zu entscheiden, ob 1,3- oder 1,9-Dimethyl-harnsäure vorliegt. Je nach dem konnte das Acetoxyl an 8 oder 2 seinen Platz haben.

Der Zersetzungspunkt unseres Präparates lag zunächst bei 365°, entsprach also weder dem der 1,3-Dimethyl-harnsäure (gegen 410°), nach dem der 1,9-Dimethyl-harnsäure (etwa 397°). Da mit einer Verunreinigung von 1,3,9-Trimethyl-harnsäure zu rechnen war, wurde das Präparat mit Ammoniaklösung aufgenommen, und die Lösung verkocht, bis eine geringe Ausscheidung kam. Aus dem Filtrate fiel beim Ansäuern ein Präparat, das sich gegen 380° zersetzte. Eine Wiederholung steigerte den Zersetzungspunkt auf 389°. Bei einer nochmaligen Wiederholung fiel nichts mehr aus. Deshalb wurde eine weitere Reinigung über die Acetylverbindung vorgenommen. Die Probe wurde mit etwa der 500fachen Menge Essigsäureanhydrid 3 Stunden gekocht, die Lösung auf dem Wasserbade bei Unterdruck völlig eingedampft, und der Rückstand mit der 20fachen Menge Chloroform ausgekocht, wobei Reste tetrasubstituierter Harnsäuren entfernt werden mußten. Der Rückstand wurde zwecks Verseifung mit Ammoniaklösung gekocht, eine geringe Abscheidung abfiltriert, und die Dimethyl-harnsäure durch Ansäuern gefällt. Der Schmelzpunkt lag nunmehr bei 405° (nicht korr.) unter Zersetzung. Hierdurch war sehr wahrscheinlich gemacht, daß 1,3-Dimethyl-harnsäure vorlag.

Zu ihrem sicheren Nachweise wurde 0,3 g unter Kühlung mit 2,5 ccm Alkohol und Chlor zu 1,3-Dimethyl-5-äthoxy-pseudo-harnsäure umgesetzt. Die Lösung wurde im Vakuumexsiccator eingedampft, und der amorphe Rückstand mit einigen Tropfen Wasser verrieben, wobei sich etwa 0,05 g feine, seidige, verfilzte Nadeln abschieden. Schmelzpunkt nach Umkrystallisieren

aus Wasser 196° (k. Th.) unter Rötung und Aufschäumen. Genau ebenso verhielten sich Vergleichspräparate, die aus 1,3-Dimethylharnsäure oder aus ihrem Glykoldiäthyläther (Schmp. 163 bis 165°) hergestellt waren. Die frühere Angabe, daß der Zersetzungspunkt um 16° niedriger, nämlich bei 180° läge[1]), muß irrtümlich sein.

3,773 mg Subst.: 0,705 ccm N (19°, 750 mm).

$C_9H_{14}O_5N_4$ Ber. N 21,7 Gef. N 21,5

Methylierung mit Diazomethan zu 1,3,9-Trimethyl-7-acetyl-harnsäure

0,5 g 1-Methyl-7-acetyl-8-acetoxyl-xanthin wurde mit 1 ccm Methylalkohol und dann mit reichlicher Menge reiner Diazomethanlösung übergossen. Die Umsetzung erfolgte stürmisch und war nach 2 Stunden beendet. Am folgenden Tage wurde fast quantitativ 1,3,9-Trimethyl-7-acetyl-harnsäure abfiltriert, und am Schmp. 235° und der charakteristischen Art zu krystallisieren erkannt.

Interessant ist, daß trotz der Zugabe von Methylalkohol das Acetyl in 7 erhalten blieb.[2]) Es wird erst unter Zugabe von Piperidin, wie es Nierenstein empfahl, durch Methyl ersetzt; in fast quantitativer Ausbeute entstand so 8-Methoxyl-kaffein, als 0,2 g 1-Methyl-7-acetyl-8-acetoxyl-xanthin mit einigen Tropfen Piperidin durchfeuchtet und dann mit Diazomethan umgesetzt wurden; der Abdampfungsrückstand krystallisierte beim Verreiben mit wenig Methylalkohol, Schmelzpunkt 176°.

Acetylierung von Harnsäure

Die Acetylierbarkeit von Harnsäure ist schwer zu erkennen, und wurde deshalb bisher übersehen. Auch wir fanden sie erst, nachdem größere Erfahrungen vorlagen. Harnsäure löst sich nur langsam und in sehr großer Menge Essigsäureanhydrid, und das Produkt ist weder durch Schmelz- noch Zersetzungspunkt charakterisiert.

---

[1]) H. Biltz u. K. Strufe, Ann. Chem. **413**, 171 (1916).

[2]) Vgl. H. Biltz, Ber. **64**, 1146 (1931).

7-Acetyl-8-acetoxyl-xanthin (Diacetyl-harnsäure)

Als Ausgangsmaterial wurde reine Harnsäure gewählt, und durch Umfällen möglichst fein verteilt. Zu diesem Zwecke wurde sie durch Verreiben mit angewärmter konz. Schwefelsäure in Lösung gebracht, und die filtrierte Lösung langsam in Wasser gegossen.[1])

Das Essigsäureanhydrid war kurz zuvor sorgfältig fraktioniert, weil Harnsäure sich in essigsäurehaltigem Essigsäureanhydrid wesentlich langsamer löst.

0,5 g Harnsäure löste sich in 1 Liter kochenden Essigsäureanhydrids binnen 7 Stunden. Die klare Lösung wurde bei Unterdruck auf dem Wasserbade auf etwa 20 ccm eingekocht. Nach Abkühlen wurde die Acetylverbindung in quantitativer Ausbeute abgesogen. Derbe Kryställchen von Oktaedergestalt. Beim Erhitzen färbte sich der Stoff oberhalb 300° gelb, weiterhin dunkel, und Verkohlung setzte ein. Minimal löslich in den üblichen organischen Lösungsmitteln; sehr wenig in Essigsäureanhydrid, Chloroform. Aus ersterem wurde für die Analyse umkrystallisiert.

0,1180 g Subst.: 0,1855 g CO_2, 0,0399 g H_2O. — 3,177 mg Subst.: 0,616 ccm N (19°, 755 mm).

$C_9H_8O_5N_4$	Ber. C 42,8	H 3,2	N 22,2
	Gef. „ 42,9	„ 3,8	„ 22,5

Es sei bemerkt, daß die C, H-Bestimmung Schwierigkeiten bereitete. Analysen nach Dennstedt gaben um mehrere Prozente wechselnde und von dem Sollwerte abweichende Ergebnisse. Zum Ziele führten erst Verbrennungen nach Liebig in stark geheiztem Ofen.

Verseifung. Eine Probe wurde in Natronlauge gelöst. Beim Ansäuern schied sich Harnsäure ab, die nach Lösen in konz. Schwefelsäure und Fällen in Wasser an der bekannten Briefform erkannt wurde. Ber. N 33,3. Gef. N 33,2.

Eine Verseifung des Acetoxyls gelingt schon bei Zimmertemperatur durch Wasser. Wir schüttelten die Probe 5 Stunden mit etwa 20 ccm Wasser, filtrierten, wuschen aus und titrierten den Auszug gegen Phenolphthalein mit n/10-Natronlauge (log. Titer = 02947).

0,2252, 0,2232 g Subst. verbrauchten 9,7, 10,0 ccm Lauge.

$C_9H_8O_5N_4$	Ber. $COCH_3$ 17,1	Gef. $COCH_3$ 19,8, 20,6

[1]) H. Biltz u. G. Schiemann, Ber. 59, 722 (1926).

7-Acetyl-harnsäure. Der Filterinhalt von dem vorigen Versuche bestand aus sehr kleinen Nädelchen, die keinen Schmelz- oder Zersetzungspunkt aufwiesen, und in den üblichen organischen Lösungsmitteln so gut wie unlöslich waren.

3,646 mg Subst.: 0,842 ccm N (24°, 746 mm).

$C_7H_6O_4N_4$ Ber. N 26,7 Gef. N 26,1

Eine Probe von 0,2 g löste sich in 20 ccm kochendem Essigsäureanhydrid in etwa 2 Stunden. Beim Eindampfen der Lösung bei Unterdruck schieden sich 0,1 g Diacetyl-harnsäure als Oktaederchen ab.

Die Methylierung der Diacetyl-harnsäure mit Diazomethan ergab regelmäßig 1,3-9-Trimethyl-7-acetyl-harnsäure, wodurch die Stellung des einen Acetyls in 7 erwiesen wurde. Die Abspaltung des anderen Acetyls konnte nicht vermieden werden, auch nicht, als Diazomethan unter besonders milden Bedingungen einwirkte. Versuche wurden angestellt bei Zimmertemperatur, bei 0° und mit einem Diazomethan-Präparate, das einige Stunden über Kaliumhydroxyd gestanden hatte; je 15 Stunden Versuchsdauer. Die Einwirkung war bei Zimmertemperatur lebhaft, bei 0° langsamer. Stets entstand Trimethyl-7-acetyl-harnsäure. Eine bei 0° angesetzte Methylierung wurde nach 2 Stunden durch Filtrieren abgebrochen; der Filterinhalt wurde zweimal mit je 15 ccm Chloroform geschüttelt. Der Rückstand bestand aus Diacetyl-harnsäure, die noch nicht in Umsetzung getreten war; aus dem Chloroformauszuge wnrde etwas Trimethyl-7-acetyl-harnsäure gewonnen. Eine Dimethyl-diacetyl-harnsäure war nicht zu fassen.

Acetylierung der 3,9-Dimethyl-harnsäure

3,9-Dimethyl-harnsäure und ihr Acetylderivat wurden nach der Vorschrift von Krzikalla[1]) hergestellt.

Verseifung der Acetylverbindung. Ein Gemisch von 1 g 3,9-Dimethyl-acetyl-harnsäure und 20 ccm Wasser wurde unter Umschütteln bis zur Lösung mit Natronlauge versetzt. Beim Ansäuern schied sich quantitativ 3,9-Dimethyl-

[1]) H. Biltz, H. Krzikalla, Ann. Chem. 423, 263 (1921); 457, 151, Anm. 1 (1927).

harnsäure, Zersetzungspunkt etwa 410°, ab. Somit erfolgt die Verseifung durch Lauge sehr leicht.

Methylierung der Acetyl-verbindung mit Dimethylsulfat. Wurde eine mit Eiswasser gekühlte Lösung von 2 g 3,9-Dimethyl-acetyl-harnsäure in 20 ccm Natronlauge mit 2 ccm Dimethylsulfat bis zu dessen völligem Verbrauche geschüttelt, so ließ sich durch mehrfaches Ausziehen der Lösung mit Chloroform 1,8 g Tetramethyl-harnsäure gewinnen. Wurde die Methylierung entsprechend der Arbeitsweise Krzikallas früher abgebrochen, so konnte — je nach dem Fortgange der Methylierung in verschiedenen Mengenverhältnissen — 3,9-Dimethyl-harnsäure, 3,7,9-Trimethyl-harnsäure und Tetramethyl-harnsäure herausgearbeitet werden. Die erstere fiel nach dem Ansäuern mit konz. Salzsäure; Tetramethyl-harnsäure wurde aus dem Filtrate mit Chloroform ausgezogen; die 3,7,9-Trimethyl-harnsäure krystallisierte nach starkem Einengen als Rohprodukt aus und ließ sich durch Umkrystallisieren aus Wasser reinigen. Sie wurde an ihrem hohen Zersetzungspunkt 373—375° erkannt.

Unvollständige Methylierung von 3,9-Dimethyl-harnsäure mit Dimethylsulfat. 5 g 3,9-Dimethyl-harnsäure wurden durch Zutropfen von 2 n-Natronlauge in 150 ccm Wasser gelöst. Die Lösung setzte sich beim Umschütteln mit 4 g Dimethylsulfat (1 Mol. = 3,2 g) schnell um. Beim Ansäuern der bis dahin alkalisch gehaltenen Lösung mit Salzsäure kam eine voluminöse Abscheidung (4,6 g) von Harnsäuren, die sich bei 376°, d. h. dem Zersetzungspunkte der 3,7,9-Trimethyl-harnsäure, zersetzte. Beim Ausziehen mit Chloroform stieg der Zersetzungspunkt auf 392°, woraus zu schließen war, daß ein Gemisch von ihr mit 3,9-Dimethyl-harnsäure vorlag. Der Chloroformauszug wurde mit einem Chloroformauszug des Filtrates eingedampft: so wurde 0,05 g Tetramethyl-harnsäure erhalten.

Zum sicheren Nachweise, daß das Harnsäuregemisch vom Zersetzungspunkt 392° vorwiegend aus 3,7,9-Trimethyl-harnsäure besteht, wurde es in 50 ccm Wasser chloriert. Die Lösung wurde auf dem Wasserbade eingedampft, und der mit Krystallen durchsetzte Rückstand mit 20 ccm Eisessig 2 Stdn.

gekocht. Beim Abkühlen kamen vorwiegend die typischen Krystallgebilde von **Allokaffein**, wie sie bei entsprechender Behandlung aus 3,7,9-Trimethyl-harnsäure entstehen.[1]) Beigemengt war etwas 1,7-Dimethyl-*spiro*-dihydantoin als Umsetzungsprodukt von 3,9-Dimethyl-harnsäure.[2])

Diese Versuche belegen, daß sich 3,9-Dimethyl-harnsäure und ihr Acetyl-derivat bei Methylierung mit Dimethylsulfat gleich verhalten. Aus der Bildung von 3,7,9-Trimethyl-harnsäure ist also kein Schluß auf die Stellung des Acetyls möglich.

Nicht acetylierbare Harnsäuren

3,7-Dimethyl-harnsäure. Das Präparat wurde aus Theobromin hergestellt.[3]) Aus 50 g wurde regelmäßig ebensoviel Chloriso-Verbindung, und aus ihr etwa 32 g Dimethyl-harnsäure erhalten.

0,5 g 3,7-Dimethyl-harnsäure löste sich in 500 ccm Essigsäureanhydrid auch bei 10stündigem Kochen nicht auf. Der Bodenkörper blieb unverändert. Auch Zusatz von Natriumacetat ermöglichte keine Acetylierung.

7,9-Dimethyl-harnsäure. Das Ausgangsmaterial wurde auf bekannte Weise hergestellt.[4]) Um ein Entglasen des Bombenrohres beim Zuschmelzen zu vermeiden, wurden die Stoffgemische bisher in dünnwandige Rohre eingeschmolzen, und diese nach Zuschmelzen des Bombenrohres zertrümmert. Als bequemer erwies es sich, die Stoffgemische unmittelbar ins Bombenrohr, aber ohne Befeuchten der oberen Wandung, zu bringen, und sie mit etwas Paraffinöl zu bedecken, wobei ein Bäuschchen Glaswolle mitgegeben werden kann. Auch so wird ein Entglasen des Bombenrohres beim Zuschmelzen verhindert.

In 500 ccm siedendem Essigsäureanhydrid löste sich etwa 0,2 g 7,9-Dimethyl-harnsäure. Auch in 10 Stunden löste sich nicht mehr. Nach Einkochen des Filtrates auf etwa 20 ccm schied sich etwa 0,12 g unverändert wieder ab. Auch Natriumacetat-Zugabe veranlaßte keine Acetylierung.

1,3,7-Trimethyl-harnsäure. Das Ausgangsmaterial wurde aus Kaffein über 1,3,7-Trimethyl-harnsäure-glykol-diäthyläther durch dessen Reduktion hergestellt.[5])

In 500 ccm siedendem Essigsäureanhydrid löste sich etwa 0,5 g 1,3,7-Trimethyl-harnsäure; mehr ging auch bei mehrstündigem

[1]) H. Biltz u. P. Damm, Ann. Chem. **413**, 191 (1916).

[2]) H. Biltz u. H. Krzikalla, Ann. Chem. **423**, 279 (1921).

[3]) H. Biltz u. P. Damm, Ann. Chem. **406**, 27 ff. (1914).

[4]) E. Fischer u. L. Ach, Ber. **30**, 2209 (1897); E. Fischer, Ber. **32**, 463 (1899); H. Biltz u. H. Bülow, Ann. Chem. **423**, 161 (1926).

[5]) H. Biltz u. M. Heyn, Ann. Chem. **413**, 180 (1916); H. Biltz u. H. Klein, Ber. **58**, 2744 (1925).

Kochen nicht in Lösung. Beim Abkühlen krystallisierte 0,3 g unveränderte 1,3,7-Trimethyl-harnsäure, Zersetzungspunkt 343°; gef. N 26,1, ber. N 26,6. Bemerkt sei, daß aus Essigsäureanhydrid mehrere Zentimeter lange biegsame Fäden krystallisieren, die sich watteartig — etwa wie Kaffein — verfilzen. Auch aus der Mutterlauge ließ sich keine Acetylverbindung gewinnen.

1,7,9-Trimethyl-harnsäure. Das Ausgangsmaterial wurde aus 1,7-Dimethyl-harnsäure durch Methylieren hergestellt.[1])

In 150 ccm Essigsäureanhydrid lösten sich 0,5 g 1,7,9-Trimethyl-harnsäure. Nach 5stündigem Kochen wurde filtriert, und das Filtrat stark eingekocht. Es krystallisierte beim Abkühlen 0,4 g Trimethyl-harnsäure unverändert wieder aus.

3,7,9-Trimethyl-harnsäure.[2]) In 500 ccm kochendem Essigsäureanhydrid lösten sich 0,2 g schnell auf; mehr auch bei tagelangem Kochen nicht. Beim Abkühlen krystallisierte die gelöste Menge unverändert wieder aus.

---

[1]) H. Biltz u. H. Krzikalla, Ann. Chem. **423**, 177 (1921).
[2]) H. Biltz u. H. Pardon, Ber. **63**, 2876 (1931).

Mitteilung aus dem Chemischen Institute der Universität Breslau

Umsetzungen der 3,9-Dimethyl-7-acetyl-harnsäure

Von **Heinrich Biltz** und **Heinz Pardon**

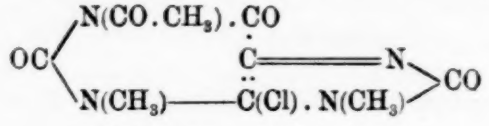
(Eingegangen am 27. Juni 1932)

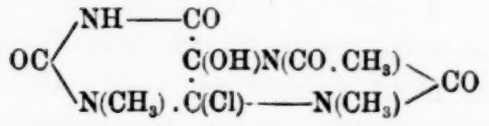
In der vorhergehenden Abhandlung wurde gezeigt, daß die Stellung des Acetyls in der 3,9-Dimethyl-acetyl-harnsäure sich durch die bewährte Methode des Methylierens mit Diazomethan nicht nachweisen ließ. Als der Stoff zuerst dargestellt wurde (1927), wußte man noch nichts über den Ort, an dem Acetyl in die Harnsäuren eintritt; und eine Acetylierung in 1 schien durchaus möglich. In der Tat konnten einige Gründe dafür angeführt werden.[1]) Durch die vorstehende Untersuchung ist aber festgelegt, daß Acetyl bei anderen Harnsäuren, wenn überhaupt, nur an den in 7 stehenden Stickstoff zu treten vermag; nie tritt es nach 1. Hiernach war es außerordentlich unwahrscheinlich, daß die 3,9-Dimethyl-harnsäure eine Ausnahme bilden sollte. Und das veranlaßte eine Nachprüfung der damals gemachten Beobachtungen. Hierbei konnten einige sonstige Irrtümer, wie sie bei der Eigenartigkeit der Chemie der 3,9-Dimethyl-harnsäure entschuldbar erscheinen, richtig gestellt werden.

Der eine Grund, der für die Stellung 1 des Acetyls zu sprechen schien, ist bereits durch ein Studium der Methylierung mit Dimethylsulfat in der vorhergehenden Abhandlung richtiggestellt. Im folgenden wird gezeigt, daß auch der zweite hinfällig ist. Krzikalla hatte gefunden, daß 3,9-Dimethyl-acetyl-harnsäure bei Gegenwart von Eisessig durch Chlor in einen Stoff übergeführt wird, der sich zunächst bei etwa 170—180° zersetzte, nach Umkrystallisieren aus Essig-

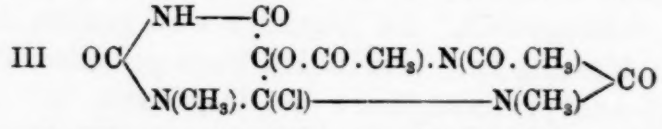
[1]) H. Biltz u. H. Krzikalla, Ann. Chem. 457, 154 (1927).

ester aber bei 205°; mit Wasser fiel aus der Mutterlauge der Rest mit dem höheren Zersetzungspunkte. Aus einer Analyse wurde die Formel $C_9H_9O_4N_4Cl$ und die Formel einer 3,9-Dimethyl-1-acetyl-4-chlor-Δ 5,7-isoharnsäure (Formel I) abgeleitet. Eine Nachprüfung durch Herrn Dr. K. Slotta bestätigte die Tatsachen; doch führten mehrere Analysen zu einer um H_2O reicheren Formel, $C_9H_{11}O_5N_4Cl$, die einer 3,9-Dimethyl-7-acetyl-4-chlor-5-oxy-dihydroharnsäure[1]) (Formel II) entsprechen würde. Hieraus wäre natürlich kein Schluß auf den Ort des Acetyls abzuleiten.

I 

II 

Trotz starker Bedenken wurde die Chlorisoformel bevorzugt, weil der Stoff sich durch Erwärmen mit 30prozent. siedender Essigsäure anscheinend in eine 3,9-Dimethyl-4-oxy-isoharnsäure überführen ließ. Wie im folgenden Versuchsteile beschrieben ist, ist diese Auffassung jedoch unrichtig: es liegt das isomere 1,7-Dimethyl-spiro-dihydantoin vor. Wie ebendort belegt ist, bestätigen sich Slottas Analysen des Chlorisoproduktes. Und es wurde gezeigt, daß der Stoff 205° nur dann glatt entsteht, wenn der Eisessig etwas Wasser enthält, nämlich mindestens 1 Mol. auf 1 Mol. 3,9-Dimethyl-acetyl-harnsäure. Wenn weniger Wasser vorhanden ist, entsteht nur ein der vorhandenen Menge Wasser entsprechender Anteil, und zwar auch nicht rein, während der Rest als 3,9-Dimethyl-7-acetyl-4-chlor-5-acetoxyl-dihydro-harnsäure (Formel III) in Lösung bleibt, und sich erst beim Ver-

III 

mischen mit Wasser ebenfalls zum Stoffe 205° umsetzt, indem

[1]) Über den Ort von Acetyl, Hydroxyl und Chlor vgl. die folgenden Ausführungen.

das Acetoxyd in Hydroxyl übergeht. Mit völlig wasserfreiem Eisessig wurde nur die 3,9-Dimethyl-7-acetyl-4-chlor-5-acetoxyl-dihydro-harnsäure erhalten. Das ist auffallend, weil es das erste Beispiel dafür ist, daß eine Harnsäure bei der Chlorierung in Eisessig eine Chlor-acetoxyl-Verbindung liefert.

Erst die Berücksichtigung der geringen Menge Wasser im „Eisessig" führte zur Klärung der Sachlage und zur Erkenntnis, daß die Acetyl-chloriso-Verbindung nicht existiert, wodurch ein Grund, das Acetyl in 1 anzunehmen, wegfällt.

Im Gegenteil: die Annahme, das Acetyl stehe an 7, stellt die Chloroxy-Bildung aus 3,9-Dimethyl-7-acetyl-harnsäure in Parallele zur Chloroxy-Bildung aus 3,7,9-Trimethyl-harnsäure. Auch sei darauf hingewiesen, daß sämtliche Harnsäuren, von denen Chloroxy-Verbindungen bekannt sind, an Stelle 7 substituiert sind, nämlich die Methyl-harnsäuren 1,7-, 3,7-, 3,7,9-. Diese Analogie und die Erfahrung, daß Harnsäure und ihre sämtlichen Methylderivate, falls sie überhaupt am N Acetyl aufnehmen, dies nur an dem Stickstoff in 7 tun, gibt uns einen sehr hohen Grad von Wahrscheinlichkeit dafür, daß unsere Acetyl-Verbindung als 3,9-Dimethyl-7-acetyl-harnsäure aufzufassen ist.

Erst nach Abschluß dieser Versuchsreihe gelang es, einen bündigen Beweis dafür zu finden, daß das Acetyl wirklich an 7 steht. Unsere Chloroxy-Verbindung ließ sich nämlich glatt aus der entsprechenden Chlor-acetoxyl-Verbindung durch Verseifung des Acetyls erhalten. Und bei dieser Chlor-acetoxyl-Verbindung glückte die Methylierung mit Diazomethan, die 1,3,9-Trimethyl-7-acetyl-4-chlor-5-acetoxyl-dihydro-harnsäure ergab. Diese wurde zuverlässig erkannt, und durch Reduktion zu 1,3,9-Trimethyl-harnsäure sichergestellt. Somit tritt bei der Acetylierung von 3,9-Dimethyl-harnsäure das Acetyl nach 7; genau ebenso wie bei allen übrigen Harnsäuren, soweit sie überhaupt Acetyl an ihren Stickstoff aufnehmen.

Diese Erfahrungen ermöglichten es nunmehr, die Stellungen von Cl und OH an 4.5 festzulegen. Der glatte Übergang der Chlor-acetoxyl-Verbindung in die Chlor-oxy-Verbindung beweist, daß in beiden das Chlor einerseits, anderseits Acetoxyl und

Hydroxyl an der gleichen Stelle stehen. Da Krzikalla für Acetoxyl die Stellung 5 nachgewiesen hat (Formel III), muß ebendort auch das Hydroxyl stehen. Und das Chlor an 4 (vgl. Formel II). Die Verteilung der Substituenten ist also umgekehrt als in der 3,7-Dimethyl-4-oxy-5-chlor-dihydro-harnsäure [Ann. Chem. **406**, 54—59 (1914)].

Noch auf anderem Wege konnte das gleiche bewiesen werden. Unsere 3,9-Dimethyl-7-acetyl-4-chlor-5-oxy-dihydro-harnsäure (Formel II) nahm mit Diazomethan ein Methyl auf; und zwar wurde das Hydroxyl an 5 zu Methoxyl methyliert. Konz. Salzsäure veranlaßte einen Ersatz des an 4 stehenden Chlors durch Hydroxyl, so daß der Glykol-halbäther der Dimethyl-acetyl-harnsäure entstand. Und dieser ließ sich zum bekannten Halbäther des 3,9-Dimethyl-harnsäure-glykols[1]) verseifen, für den die Stellung des Methoxyls an 5 sich aus seiner Bildung aus 1,9-Dimethyl-5-methoxyl-pseudo-harnsäure[2]) ergab.

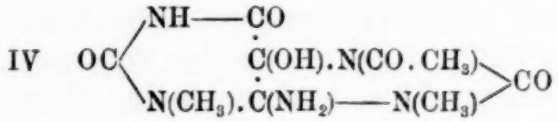
Interessant ist, daß sich unsere Chlor-oxy-Verbindung Diazomethan gegenüber anders als die Acetoxyl-Verbindung verhält. Während letztere am Stickstoff in 1 methyliert wird, nimmt die Chlor-oxy-Verbindung nur ein Methyl am Sauerstoff an 5 auf, nicht aber — auch bei vieltägiger Einwirkung — am Stickstoffatom 1. Hieraus folgt, daß das Acetoxyl auf die Stellung 1 aktivierend wirkt, was einem Methoxyl abgeht: ein neues Beispiel für Fernwirkungen, von deren Erklärung vorderhand abgesehen sei.

Die Untersuchung der 3,9-Dimethyl-7-acetyl-4-chlor-5-oxy-dihydro-harnsäure förderte in zwei Richtungen bemerkenswerte Ergebnisse. Einmal ist ihre außerordentlich geringe Umsetzungsfähigkeit auffallend. Wasser veränderte sie bei Zimmertemperatur in Wochen nicht; aus Alkoholen ließ sie sich ohne Veränderung umkrystallisieren. Eine unmittelbare Überführung in Halbäther des 3,9-Dimethyl-harnsäure-glykols war nicht möglich.

Des weiteren ist von Interesse, daß sich das Chlor der 3,9-Dimethyl-7-acetyl-4-chlor-5-oxy-dihydro-harn-

[1]) Vgl. H. Biltz u. H. Krzikalla, Ann. Chem. **423**, 270 (1921).
[2]) H. Biltz u. K. Stufe, Ann. Chem. **423**, 236 (1921).

säure mit Aminen umsetzen läßt, wobei die Reste dieser Amine an seine Stelle treten. Das wurde mit Ammoniak, Methylamin, Anilin und Piperidin festgestellt. Dabei entstehen 4-Amino-5-oxy-dihydro-harnsäuren (vgl. Formel IV).

IV 

Von Amino-oxy-harnsäuren ist bisher nur ein Vertreter bekannt, nämlich die 4-Oxy-5-amino-dihydro-harnsäure[1]) selbst, in der die Substituenten an 4, 5 in umgekehrter Anordnung vorhanden sind als im vorliegenden Falle. Wir charakterisierten unsere neuen Stoffe durch Herstellung einiger Salze als schwache Basen.

Beschreibung der Versuche

Chlorierung von 3,9-Dimethyl-7-acetyl-harnsäure in Chloroform

Eindeutige Ergebnisse wurden erst erhalten, als das Chloroform, durch andauerndes und oft wiederholtes Schütteln auf der Maschine mit Wasser und nachheriges Trocknen oder durch Schütteln mit konz. Schwefelsäure von Alkohol und Wasser befreit wurde. Die Störungen, die ein Alkoholgehalt des käuflichen Chloroforms veranlaßt, wurden bei früheren Arbeiten unterschätzt. Manche der damaligen Umsetzungen werden mit gereinigtem Chloroform glatter verlaufen, und die Produkte werden etwas reiner ausfallen. Das wäre bei Wiederholungen zu beachten.

1 g 3,9-Dimethyl-acetyl-harnsäure löste sich beim Einleiten von Chlor in 4 ccm reinem Chloroform unter eben merklicher Wärmeabgabe. Trotz des Lösungsvorgangs war die Umsetzung noch nicht beendet: beim Aufarbeiten solcher Lösungen konnte ein Teil 3,9-Dimethyl-acetyl-harnsäure unverändert zurückerhalten werden. Blieb die Lösung aber bis zum nächsten Tage verschlossen stehen, so schieden sich einheitliche, aber schlecht ausgebildete Krystalltäfelchen von 3,9-Dimethyl-4-chlor-Δ5,7-isoharnsäure ab. Ausbeute

[1]) H. Biltz u. M. Heyn, Ann. Chem. **413**, 36 (1916).

0,3 g. Schwaches Sintern von 80° ab; Schmelzpunkt bei 175° (k. Th.) unter Zersetzung.

0,1764 g Subst.: 0,0274 g Cl.

$C_7H_7O_3N_4Cl$ Ber. Cl 15,4 Gef. Cl 15,5

Der Stoff war bisher in amorpher Form bekannt [Ann. Chem. **457**, 148 (1927)], wobei er nur den Sinterpunkt, nicht aber den Zersetzungspunkt aufgewiesen hatte. Seine Bildung erklärt sich vermutlich so, daß zunächst Chlor an die Doppelbindung 4, 5 angelagert wird, wobei Lösung erfolgt. Langsam spaltet sich dann das Acetyl von 7 und Chlor von 5 als Acetylchlorid ab, worauf die Chloriso-harnsäure auskrystallisiert. Das 7-Acetyl-dichlorid, das uns interessierte, zu fassen, gelang auf diesem Wege nicht

Chlorierung in reinem Eisessig von 3, 9-Dimethyl-7-acetyl-harnsäure zur Chloracetoxyl-Verbindung (Formel III)

Käuflicher Eisessig wurde unter Verwendung eines Golodetz-Fraktionieraufsatzes fraktioniert und durch viermaliges, langsames Ausfrierenlassen von Wasser befreit. Schmp. 16,6°.

Beim Einleiten von Chlor unter Fernhalten feuchter Luft löste sich 1,5 g 3, 9-Dimethyl-7-acetyl-harnsäure in 3 ccm dieses Eisessigs unter geringer Wärmeabgabe. Beim Kühlen mit Eis und Anreiben erstarrte die Masse. Nach Verdünnen mit etwas Eisessig wurde abgesogen und mit Eisessig, dann mit wasserfreiem Äther sorgfältig gewaschen. Ausbeute 0,4 g. Sehr kleine Prismen mit dachförmigen Enden. Schmp. 168° (k. Th.) unter Aufschäumen ohne Färbung. Der Stoff ließ sich bequem aus Eisessig umkrystallisieren: schmale, feine Prismen mit dachförmigen Endigungen. Gleiche Krystalle kamen bei vorsichtigem, schnellen Umkrystallisieren aus Essigester in geringer Ausbeute. Schmp. 171° (k. Th.) unter Aufschäumen; wurde die Essigesterlösung etwas länger gekocht, so krystallisierte aus ihr nichts mehr aus.

Das gewonnene Präparat erwies sich als die von Krzikalla[1]) beschriebene 3, 9-Dimethyl-7-acetyl-4-chlor-5-

[1]) H. Biltz u. H. Krzikalla, Ann. Chem. **457**, 156 (1927).

acetoxyl-4,5-dihydro-harnsäure, in der wir — abweichend von ihm — das Acetyl in Stelle 7 annehmen.

0,1765, 0,1715 g Subst.: 0,2712, 0,2529 g CO_2, 0,0662, 0,0670 g H_2O, 0,0183, 0,0175 g Cl. — 4,296 mg Subst.: 0,620 ccm N (17°, 750 mm).

$C_{11}H_{13}O_6N_4Cl$	Ber. C 39,7		H 3,9		N 16,8	Cl 10,7	
	Gef. „ 41,9, 40,2		„ 4,2, 4,4		„ 16,8	„ 10,4, 10,2	

Das Plus im ersten C-Werte erklärt sich zweifellos durch Festhalten von etwas Essigsäure. Die zweite Analyse war mit einem Präparate ausgeführt worden, das nach dem Auswaschen mit Äther verrieben und erneut abgesogen war.

Die Chloracetoxyl-Verbindung ist reaktionsfähiger als die gleich zu beschreibende Chloroxy-Verbindung. Sie zeigt das Verhalten, das nach den Erfahrungen mit sonstigen Chlorharnsäurederivaten zu erwarten ist. Mit Jodwasserstoff- oder Kaliumjodidlösung macht sie sofort reichlich Jod frei, wobei sie in 3,9-Dimethyl-harnsäure übergeht, Zersetzungspunkt 408°. In Alkohol löst sie sich bei gelindem Anwärmen; beim Abkühlen krystallisiert der Äthylhalbäther des 3,9-Dimethyl-harnsäureglykols, Schmp. 174°, aus.

Aus der Mutterlauge, aus der die 0,4 g Chloracetoxyl-Verbindung gekommen waren, schied sich nach Verdünnen mit Wasser langsam 0,3 g 3,9-Dimethyl-7-acetyl-4-chlor-5-oxy-dihydro-harnsäure ab. Das legte den Gedanken nahe, daß dieser Stoff aus der Chlor-acetoxyl-Verbindung durch Verseifen des Acetoxyls entstanden sei. In der Tat gelang die Verseifung mit einem reinen Präparate der Chloracetoxyl-Verbindung (0,5 g) durch Lösen in Eisessig (2 ccm) und Verdünnen mit Wasser (4 ccm). Ausbeute 0,25 g. Ber. N 19,3. Gef. N 19,3.

Diese Beobachtung ist wichtig. Denn sie beweist, daß Acetoxyl und Hydroxyl an derselben Stelle stehen. Nun wurde von Krzikalla [Ann. Chem. **457**, 173 (1927)] durch Überführung der Chloracetoxyl-Verbindung (ohne das Acetyl in 7) in 1-Carbaminyl-3-methyl-5-acetoxyl-hydantoin bewiesen, daß das Acetoxyl an 5 steht. Und gleiches gilt nunmehr für das Hydroxyl. Das Chlor steht in beiden Verbindungen an Stelle 4. Der lange, bisher stets vergeblich gesuchte Stellungsnachweis der Substituenten an den C-Atomen 4,5 ist damit gelungen.

3,9-Dimethyl-7-acetyl-4-chlor-5-oxy-dihydro-harnsäure (Formel II)

[statt 3,9-Dimethyl-1-acetyl-4-chlor-Δ 5,7-isoharnsäure, Ann. Chem. **457**, 151—152 (1927)]

In ein Gemisch von 4,5 g 3,9-Dimethyl-7-acetyl-harnsäure und 21 ccm „Eisessig", der etwas über 1,5% Wasser, also etwa 1 Mol. Wasser auf die Dimethyl-acetyl-harnsäure enthielt, wurde Chlor geleitet. Unter sehr geringer Wärmeabgabe trat alsbald Lösung ein. Beim Erstarrenlassen der Lösung in einer Kältemischung, Wiederauftauen und eventueller Wiederholung krystallisierten 2,4 g vom Schmp. 205° (k. Th.) unter Zersetzung und Aufschäumen. Beim Versetzen der Mutterlauge mit der doppelten Menge Wasser kamen noch 0,8 g des gleichen Stoffes. Umkrystallisiert konnte aus Essigester werden. Prismen mit schiefer, seltener dachförmiger Endigung.

0,1780 g Subst.: 0,2422 g CO_2, 0,0603 g H_2O, 0,0217 g Cl. — 3,495 mg Subst.: 0,588 ccm N (16°, 737 mm).

$C_9H_{11}O_5N_4Cl$	Ber. C 37,2	H 3,8	N 19,3	Cl 12,2
	Gef. „ 37,1	„ 3,8	„ 19,3	„ 12,2[1])

Der Stoff löste sich reichlich in Chloroform; mäßig in Aceton, Essigester, Äthylalkohol (Löslichkeit in diesen beiden letzteren etwa 1,25), Methylalkohol; kaum in Wasser und Äther.

Die Bildung des Stoffes erfolgt nur dann glatt, wenn ein wasserhaltiger Eisessig verwandt wird. Mit wasserfreiem Eisessig entsteht die 3,9-Dimethyl-7-acetyl-4-chlor-5-acetoxyl-dihydro-harnsäure. Bei der Untersuchung Krzikallas war ein Eisessig benutzt worden, der nur wenig Wasser enthielt. Deshalb bekam er Gemische der Chloroxy-Verbindung mit der Chloracetoxyl-Verbindung, die unscharf bei 170—180° Zersetzung zeigten und erst beim Umkrystallisieren aus Essigester, wobei die beigemengte Chlor-acetoxyl-Verbindung zu leicht löslichen Stoffen umgesetzt wird, in die reine Chloroxy-Verbindung vom Zersetzungspunkte 205° übergingen. Analysiert wurde damals wohl das Gemisch, das zufällig Werte ergab, die auf eine um H_2O ärmere Chloriso-harnsäure-Verbindung stimmten, während

[1]) Gleiche Werte erhielt K. Slotta, Ann. Chem. **457**, 155—156 (1927).

Slotta die reine Chloroxy-harnsäure in Händen hatte und auf sie stimmende Analysenwerte fand.

Die Chloroxy-Verbindung ließ sich nicht zu 3,9-Dimethyl-harnsäure reduzieren; eine Probe wurde mit einer etwa 30prozent. Lösung von Jodwasserstoff in Eisessig 20 Minuten auf dem Wasserbade erwärmt. Nach Verdünnen mit Wasser, Entfärben mit etwas Phosphoniumjodid, Alkalischmachen mit Natronlauge und Ansäuern mit Salzsäure fiel nichts aus. Beim Einengen und Aufarbeiten wurde einmal ein wenig Ausgangsmaterial zurückerhalten; sonst nur Schmieren. Auch bei Verwendung von konz. wäßriger Jodwasserstoffsäure wurde keine 3,9-Dimethyl-harnsäure erhalten. Ebensowenig mit Natriumamalgam. Mit Kaliumjodid setzte sich der feste Stoff oder seine Lösungen in Alkohol oder Eisessig zunächst nicht um; erst nach etwa 10 Minuten war eine geringe Gelbfärbung durch abgeschiedenes Jod zu beobachten. Beim Erwärmen erfolgte sofort starke Jodabscheidung.

Sehr bemerkenswert ist die auffallend geringe Umsetzungsfähigkeit unserer Chloroxy-Verbindung mit Wasser und mit Alkoholen, wie sie sich in gleichem Maße bei keinem unserer vielen chlorhaltigen Harnsäure-derivate gezeigt hatte. Dazu ist zu bemerken, daß Chloroxy-harnsäuren regelmäßig nicht hygroskopisch und etwas weniger reaktionsfähig sind als Chloriso-harnsäuren; und daß Acetyle in gleichem Sinne stabilisieren. Damit hängt anderseits die beträchtliche Neigung zur Bildung des Stoffes zusammen.

Einwirkung von Wasser. Eine Probe Chloroxy-Verbindung blieb mit der etwa 10fachen Menge Wasser 4 Wochen in einem Röhrchen eingeschmolzen bei Zimmertemperatur stehen. Prüfung mit Silbernitrat zeigte, daß keine Spur Salzsäure entstanden war. Wurde das Gemisch im Wasserbade erhitzt, so entstand eine Lösung, aus der 1,7-Dimethyl-*spiro*-dihydantoin in seiner charakteristischen Krystallform auskrystallisierte; Schmp. 265° (k. Th.).

Dieselbe Umsetzung erfolgte beim Kochen der Chloroxy-Verbindung mit 30 prozent. Essigsäure [Ann. Chem. **457**, 152 (1927)]. Irrtümlich war damals aus der Analyse geschlossen worden, daß eine 3,9-Dimethyl-4-oxy-Δ5,7-isoharnsäure vorläge, was im Einklange mit der Auffassung der Chloroxy-Verbindung als Chloriso-harnsäure stand; es war angenommen worden, daß das Acetyl von Stickstoff abgespalten, und Chlor durch Hydroxyl ersetzt sei. Bald nach Veröffentlichung war der Verdacht aufgestiegen, daß einfach das von Krzikalla in

einer früheren Arbeit[1]) beschriebene, isomere 1,7-Dimethyl-*spiro*-dihydantoin vorläge. Eine Nachprüfung zeigte uns, daß das in der Tat der Fall ist. Schmelzpunkt, Mischschmelzpunkt, Löslichkeit, Krystallform sind bei beiden Präparaten gleich. Die Bildung des Spirostoffes erfolgt durch Austauschumlagerung, wofür in der Harnsäurechemie viele Beispiele vorliegen; sie erklärt sich leichter, wenn man das Ausgangsmaterial als 4,5-Chloroxy-Verbindung auffaßt denn als Chlor-iso-Verbindung. Die „3,9-Dimethyl-4-oxy-Δ5,7-iso-harnsäure" ist somit zu streichen.

Es wurde versucht, die Austauschumlagerung so zu verwirklichen, daß das Acetyl an 7 bleibt. Dabei hätte ein 1,7-Dimethyl-9-acetyl-*spiro*-dihydantoin, das uns durch eine Untersuchung von Frl. Dr. Loewe bekannt ist, entstehen können; und diese Umsetzung hätte einen bindenden Beweis für die Stellung des Acetyls unserer Stoffe in 7 ergeben. Leider ließ sich diese Austauschumlagerung nicht erreichen. Bei Verwendung von 95 prozent. Essigsäure entstand bei 20 Minuten oder 4 Stunden währender Kochdauer unter Abspaltung des Acetyls 1,7-Dimethyl-*spiro*-dihydantoin. Bei Verwendung ganz wasserfreien Eisessigs wurde 4 Stunden gekocht. Beim Aufarbeiten wurde ein wenig eines bei 255° schmelzenden Stoffes, aber nicht die gesuchte Acetyl-*spiro*-Verbindung erhalten.

Einwirkung von Alkoholen. Die Chloroxy-Verbindung ließ sich aus Methyl- oder Äthyl-alkohol ohne Veränderung umkrystallisieren. Auch bei einstündigem Kochen solcher Lösungen blieb die Hauptmenge unverändert. Beim Erwärmen der Chloroxy-Verbindung mit der $1^1/_2$fachen molaren Menge Natriumalkoholat in alkoholischer Lösung schied sich — als Zeichen weitgehenden Abbaues — Natriumcarbonat und anscheinend auch Natriumcyanid ab. Aus dem Filtrate war kein organischer Stoff krystallin zu gewinnen; nach kurzem Stehen zeigte es Geruch nach Methylamin.[2])

Diese Versuche interessieren, weil sie zeigen, daß unsere Chloroxy-Verbindung mit Alkoholen nicht in die Halbäther des 3,9-Dimethyl-harnsäure-glykols übergeführt werden kann, was bei der Chloroxy-Verbindung der 3,7-Dimethyl-harnsäure leicht gelungen war.[3]) Das Ausbleiben der Umsetzung

---

[1]) H. Biltz u. H. Krzikalla, Ann. Chem. **423**, 279 (1921).
[2]) Vgl. H. Biltz u. H. Klein, Ber. **58**, 2744 (1925).
[3]) H. Biltz u. P. Damm, Ann. Chem. **406**, 55 (1914).

in der 3,9-Reihe erklärt sich dadurch, daß in ihr Chlor an 4, Hydroxyl an 5 steht, so daß ein Ersatz des Chlors durch Alkoxyl gar nicht die bekannten 3,9-Dimethyl-harnsäure-glykol-halbäther mit Alkoxyl an 5 liefern kann.

Einwirkung von Essigsäureanhydrid. Reines Essigsäureanhydrid oder seine Gemische mit Eisessig veränderten die Chloroxy-Verbindung bei eintägigem Stehen oder kurzem Erwärmen auf dem Wasserbade nicht. Bei mehrstündigem Erwärmen auf dem Wasserbad oder kurzem Kochen erfolgte Umsetzung; der Abdampfungsrückstand gab beim Verreiben mit wenig Eisessig halogenfreie Krystalle, die bei etwa 202° ohne Zersetzung schmolzen. Ihre Aufklärung steht noch aus.

Hiernach ist in der Annalenarbeit **457** auf S. 157 der Abschnitt Zeile 13—18 von oben zu streichen. Die Beobachtung wird richtig gewesen sein; aber es wird jedenfalls statt der reinen Chloroxy-Verbindung das Rohprodukt vom Zersetzungspunkte 170—180° verwendet worden sein, das, wie wir jetzt wissen, die Chloracetoxyl-Verbindung schon enthält. Für die reine Chloroxy-Verbindung gilt die Angabe nicht.

Beweis der Stellung des Acetyls in 3,9-Dimethyl-acetyl-harnsäure

2 g 3,9-Dimethyl-7-acetyl-4-chlor-5-acetoxyl-dihydro-harnsäure setzte sich mit reiner ätherischer Diazomethanlösung lebhaft um. Am nächsten Tage waren 1,5 g abgeschieden; sechsseitige Prismen mit Dach statt der feinen Nädelchen unseres durch schnelle Krystallisation entstandenen Ausgangsmaterials. Schmp. 185° (k. Th.) unter Aufschäumen.

3,518 mg Subst.: 5,307 mg CO_2, 1,449 mg H_2O. — 4,992 mg Subst.: 0,692 ccm N (18°, 754 mm).

$C_{12}H_{15}O_6N_4Cl$	Ber.	C 41,5	H 4,4	N 16,2
	Gef.	„ 41,1	„ 4,6	„ 16,1

Der Stoff erwies sich als 1,3,9-Trimethyl-7-acetyl-4-chlor-5-acetoxyl-dihydro-harnsäure, die, wie später beschrieben werden soll, aus 1,3,9-Trimethyl-7-acetyl-harnsäure durch Chlorieren in Essigsäureanhydrid hergestellt werden kann. Beiderlei Präparate waren gleich. Sie waren in Chloroform außerordentlich leicht löslich, weniger in Eisessig, noch

weniger in Essigsäureanhydrid. Auch warmes Wasser löste, aber unter Umsetzung und Abbau. Das beim Abkühlen sich abscheidende Öl erstarrte; zweimaliges Umkrystallisieren aus wenig Methylalkohol lieferte Prismen mit schräger oder dachförmiger Endigung. Schmp. 113°.

$C_9H_9O_6N_3$ Ber. N 16,5 Gef. N 16,1

Hieraus und aus dem Mischschmelzpunkte ergibt sich, daß 1-Acetyl-iso-apokaffein[1]) entstanden war. Aus einer Probe wurde Iso-apokaffein selbst erhalten. Schließlich wurde eine Probe Trimethyl-7-acetyl-chlor-acetoxyl-dihydro-harnsäure durch $^1/_2$ stündiges Erwärmen mit gesättigter Jodwasserstoff-Eisessiglösung zu 1,3,9-Trimethyl-harnsäure reduziert. Schmp. 340° (k. Th.). Zersetzung und Bräunung.

Die durch diese Erfahrungen geschlagene Brücke von 3,9-Dimethyl-7-acetyl-harnsäure zu 1,3,9-Trimethyl-harnsäure beweist, daß in der ersteren die Stellung 1 frei, und 7 durch Acetyl besetzt ist.

Methylierung von 3,9-Dimethyl-7-acetyl-4-chlor-5-oxy-dihydro-harnsäure

3,9-Dimethyl-7-acetyl-4-chlor-5-methoxy-dihydro-harnsäure entstand bei Einwirkung von Diazomethan in reichlichem Überschuß auf den in der Überschrift genannten Chloroxy-stoff. Nach eintägigem Stehen wurde die ätherische Lösung im Vakuum-Exsiccator eingedunstet, und der Sirup mit Methylalkohol angerieben. Bei Verarbeitung von 3 g schied sich bald 0,8 g, und bei weiterem Eindunsten der Lösung im lose verstopften Kölbchen langsam noch etwa ebensoviel ab. Umkrystallisiert wurde aus Alkohol. Große, mäßig ausgebildete Täfelchen, von rhombischem Umriß und lebhaften Interferenzfarben. Der Schmelzpunkt stieg bei weiterem Umkrystallisieren auf 143° (k. Th.) ohne Zersetzung.

3,682 mg Subst.: 5,279 mg CO_2, 1,408 mg H_2O. — 4,277, 4,061 mg Subst.: 0,684, 0,661 ccm N (17°, 18°, 753, 743 mm). — 0,0430 g Subst.: nach Vieböck: 9,15 ccm n/10-Thiosulfat (log. Titer 99654).

$C_{10}H_{13}O_5N_4Cl$	Ber. C 39,4	H 4,3	N 18,4		CH_3O 10,2
	Gef. „ 39,1	„ 4,3	„ 18,6, 18,6		„ 10,8

[1]) H. Biltz u. L. Loewe, Ber. 64, 1018 (1931).

Sehr leicht löslich in Chloroform, Eisessig; leicht in Methyl- und Äthylalkohol, Essigester; wenig in Äther; kaum in Wasser. Gegen kochende Alkohole zeigte der Stoff die gleiche Beständigkeit wie die Chloroxy-Verbindung. Kochender Eisessig oder konz. Salzsäure oder warme Jodwasserstofflösung führte in leicht lösliche Stoffe über.

3,9-Dimethyl-7-acetyl-harnsäureglykol-methylhalbäther entstand, als 0,3 g mit 1 ccm konz. Salzsäure bei Zimmertemperatur verrieben wurde. Aus der Lösung schied sich der Halbäther in einer Ausbeute von 0,15 g ab; beim Verdünnen des Filtrates mit Wasser kam noch ein wenig mehr. Aus Methylalkohol sechseckige Täfelchen. Schmp. 205° (k. Th.) unter Aufschäumen.

3,908 mg Subst.: 0,650 ccm N (19°, 755 mm).

$C_{10}H_{14}O_6N_4$ Ber. N 19,6 Gef. N 19,3

Löslich in Methyl- und Äthylalkohol, Essigester; wenig in Chloroform; sehr wenig in Äther, kaum in Wasser.

Die Konstitution der beiden eben beschriebenen Stoffe ergab sich daraus, daß der zweite durch Verseifung in den bekannten 3,9-Dimethyl-harnsäureglykol-methylhalbäther überzuführen war: am einfachsten durch Abrauchen mit alkohol. NH_3-Lösung. Ausbeute 0,15 g aus 0,3 g. Umkrystallisiert wurde aus Methylalkohol. Sargdeckelartige, kurze Krystalle. Schmp. 214° (k. Th.), fast ohne Zersetzung. Ebenso der Mischschmelzpunkt. Dazu ist zu bemerken, daß in der Literatur ein um 10° tieferer Schmelzpunkt angegeben ist. In der Tat zeigte sowohl ein altes Präparat von der Krzikallaschen Untersuchung als auch ein neues aus 3,9-Dimethyl-harnsäureglykol-dimethyläther hergestelltes Präparat zunächst diesen tieferen Schmelzpunkt; doch stieg der Schmelzpunkt durch weiteres, eventuell wiederholtes Umkrystallisieren auf 214°. Gemische mit dem Acetyl-halbäther schmolzen um etwa 20° niedriger.

Wegen der Ähnlichkeit des Halbäthers und seiner Acetylverbindung baten wir Herrn Prof. Dr. K. Spangenberg um krystallographisch-optische Durchmusterung und Charakterisierung unserer Präparate. Er berichtete freundlichst:

1. 3,9-Dimethyl-harnsäureglykol-methyl-halbäther aus Methylalkohol

a) Aus Volläther: Kurz prismatische Krystalle mit Domenflächen, wahrscheinlich von rhombischer Symmetrie, weil stets gerade Auslöschung. Optisch zweiachsig, von positivem Charakter der Doppelbrechung.

b) Aus der Acetylverbindung: Ähnliche Tracht der Krystalle wie oben, daneben sehr oft dünne, langgestreckte Prismen und Nadeln.

In jedem Falle liegt bei beiden Präparaten in der Längsrichtung die Schwingungsrichtung γ.

Lichtbrechung: $\gamma = 1{,}628 \pm 0{,}002$, $\alpha = 1{,}503 \pm 0{,}002$.

Doppelbrechung: $\gamma - \alpha = 0{,}125$.

2. 3,9-Dimethyl-7-acetyl-harnsäureglykol-methylhalbäther aus Methylalkohol

Habitus der Krystalle: Meist längliche Tafeln und Leisten mit unregelmäßig sechsseitigem Umriß. Auslöschungsrichtung α' etwa 10 bis 15° schief zur Längsrichtung der Leisten. Optisch zweiachsig von positivem Charakter der Doppelbrechung. Optischer Achsenwinkel 2 V etwa 40°. Krystallsystem wahrscheinlich monoklin.

Lichtbrechung: $\gamma = 1{,}626 \pm 0{,}003$, $\alpha = 1{,}532 \pm 0{,}003$.

Doppelbrechung: $\gamma - \alpha = 0{,}094$.

Die Substanz ist also schon mit Hilfe der Lage der Auslöschungsrichtungen γ und α, vor allem aber auf Grund der Lichtbrechung α und der Doppelbrechung einwandfrei von der acetylfreien Substanz zu unterscheiden.

Umsetzungen der 3,9-Dimethyl-7-acetyl-4-chlor-5-oxy-dihydroharnsäure mit Aminen

Da unsere Chloroxy-Verbindung gegen Alkohole auffallend beständig ist, wurden in der Absicht, den Ersatz von Chlor durch Alkohol zu erleichtern und dadurch zu Glykol-halbäthern zu gelangen, Amine hinzugesetzt. Dabei entstanden 4-Amino-5-oxy-dihydroharnsäuren.

3,9-Dimethyl-4-piperidyl-5-oxy-4,5-dihydroharnsäure

Ein Gemisch von 0,5 g 3,9-Dimethyl-7-acetyl-4-chlor-5-oxy-dihydroharnsäure, 10 ccm Alkohol und etwa 1,5 ccm Piperidin wurde 10—20 Minuten im Kochen erhalten. Die Lösung wurde bei Unterdruck auf dem Wasserbade eingedampft, und der Rückstand durch Anreiben mit wenig Alkohol krystallisiert. Derbe, vielflächige Kryställchen. Schmp. 208° (k. Th.) ohne Zersetzung.

3,641 mg Subst.: 0,724 ccm N (16°, 751 mm).

$C_{12}H_{19}O_4N_5$ Ber. N 23,6 Gef. N 23,1

Leicht löslich in Alkohol, Wasser; wenig in Chloroform; kaum in Äther. Auch Laugen lösten; beim Kochen dieser Lösungen entwich Methylamin.

Salzsaures Salz. Es hinterblieb als ein in Wasser außerordentlich leicht, in Alkohol etwas weniger löslicher Stoff beim Eindampfen einer Lösung in wenig konz. Salzsäure im Vakuum-Exsiccator. Schmelzpunkt unscharf bei etwa 200° (k. Th.) unter Aufschäumen.

3,994 mg Subst.: 0,714 ccm N (16°, 760 mm).

$C_{12}H_{19}O_4N_5$, HCl Ber. N 21,0 Gef. N 21,1

Goldchlorwasserstoffsaures Salz. Fächerförmige, zitronengelbe Nadelbüschel. Schmp. 174° (k. Th.) Zersetzung.

5,259 mg Subst.: 1,629 mg Au.

$C_{12}H_{19}O_4N_5$, $HAuCl_4$ Ber. Au 31,0 Gef. Au 31,0

Reduktion mit konz. Jodwasserstofflösung gab in schlechter Ausbeute einen Stoff vom Schmp. 202°, der nicht aufgeklärt wurde.

Die 7-Acetyl-Verbindung des Piperidyl-stoffes entstand, als bei Umsetzung der Chloroxy-Verbindung mit Piperidin nur bis eben zur Lösung vorsichtig erwärmt wurde. Bei gleicher Aufarbeitung wie oben wurde 0,3 g erhalten. Aus Alkohol feine Nädelchen. Schmp. 198° (k. Th.) ohne Zersetzung.

4,431, 4,295 mg Subst.: 0,792, 0,755 ccm N (16, 16°, 748, 760 mm).

$C_{14}H_{21}O_5N_5$ Ber. N 20,7 Gef. N 20,7, 20,7

Leicht löslich in Chloroform, Alkohol, Äther; kaum in Wasser.

Verseifung. 0,3 g wurden zweimal mit piperidinhaltigem Alkohol auf kochendem Wasserbade fast zur Trockne abgeraucht. Es blieb etwas über 0,2 g der acetylfreien Verbindung. Schmp. 208° (k. Th.).

4,012 mg Subst.: 0,822 ccm N (17°, 741 mm).

$C_{12}H_{19}O_4N_5$ Ber. N 23,6 Gef. N 23,5

3,9-Dimethyl-7-acetyl-4-anilino-5-oxy-4,5-dihydro-harnsäure

Ein Gemisch von 1 g unserer Chloroxy-Verbindung und 10 ccm Methylalkohol wurde mit Anilin bis zur Lösung versetzt. Am nächsten Tage wurden 0,4 g feine Nadeln ab-

filtriert. Umkrystallisiert wurde aus Alkohol. Schmp. 182° (k. Th.) ohne Zersetzung.

3,844 mg Subst.: 0,651 ccm N (20°, 763 mm).

$C_{15}H_{17}O_5N_5$ Ber. N 20,2 Gef. N 19,7

Das Acetyl war bei der milden Umsetzung mit Anilin also erhalten geblieben. Der Stoff löste sich in Methyl- und Äthylalkohol, weniger in Wasser, kaum in Äther.

3,9-Dimethyl-4-methylamino-5-oxy-4,5-dihydroharnsäure

Die Umsetzung der Chloroxy-Verbindung mit Methylamin verläuft lebhaft, so daß eine Verseifung des Acetyls nicht vermieden wurde.

3 g Chloroxy-Verbindung löste sich in 5 ccm entwässertem Alkohol unter Wasserkühlung beim Eintragen von alkoholischer Methylaminlösung unter Erwärmen bis zum Aufschäumen. Beim Abkühlen des Filtrats kamen 1,5 g derbe, glänzende, flächenreiche Krystalle, anscheinend sechsseitige Prismen mit flacher Pyramide. Aus der Mutterlauge ließ sich noch 0,5 g gewinnen. Umkrystallisiert wurde aus wenig Alkohol. Schmp. 186° (k. Th.) ohne Zersetzung.

0,2002 g Subst.: 0,2924 g CO_2, 0,1007 g H_2O. — 3,104 mg Subst.: 0,754 ccm N (18°, 763 mm).

$C_8H_{13}O_4N_5$	Ber. C 39,5	H 5,4	N 28,8
	Gef. „ 39,9	„ 5,6	„ 28,5

Leicht löslich in Methyl- und Äthylalkohol, Wasser; kaum in Äther.

Pikrat. Aus 50 mg und 2 ccm gesättigter alkoholischer Lösung von Pikrinsäure. Intensiv gelbe, fächerartig verwachsene, schräg endigende, sehr schmale Prismen. Nach Umkrystallisieren aus Alkohol Schmelzpunkt 186° (k. Th.) unter sehr lebhafter Zersetzung. Leicht löslich in Wasser; löslich in Alkohol; nicht löslich in Äther.

3,314 mg Subst.: 0,676 ccm N (16°, 753 mm).

$C_{14}H_{16}O_{11}N_8$ Ber. N 23,7 Gef. N 23,9

Eine Abspaltung des Acetyls ließ sich auch bei vorsichtiger Leitung der Umsetzung nicht unterdrücken. So nicht, als 0,2 g Chloroxy-Verbindung und 4 ccm Methylalkohol sehr langsam mit konz. alkoholischer Methylaminlösung versetzt

wurde, bis sie eben danach roch. Einengen im Vakuum-Exsiccator über konz. Schwefelsäure und Umkrystallisieren aus Methylalkohol gab 0,1 g der acetylfreien Verbindung. Die Acetyl-Verbindung wird wohl nach dem nunmehr zu beschreibenden Verfahren zu erhalten sein.

3,9-Dimethyl-7-acetyl-4-amino-5-oxy-4,5-dihydro-harnsäure (Formel IV)

Bei Einwirkung von alkoholischer Ammoniaklösung auf den Chloroxystoff entstanden Gemische. Wurde in seine siedende, alkoholische Lösung Ammoniak geleitet, so entstand quantitativ 1,7-Dimethyl-*spiro*-dihydantoin; Schmelzpunkt und Krystallform wie beschrieben. Bemerkt sei, daß auch die Oxy-amino-dihydro-harnsäure selbst leicht in *spiro*-Dihydantoin übergeht.[1])

Der Ersatz von Chlor durch Amino gelang, als in eine zimmerwarme Lösung von 3 g Chloroxy-Verbindung in 15 ccm Chloroform Ammoniak geleitet wurde. Unter schwachem Erwärmen entstand bald eine Trübung; weiterhin schied sich Ammoniumchlorid ab. Der Abdampfungsrückstand wurde zunächst zweimal mit Methylalkohol auf dem Wasserbade abgeraucht und dann mit Essigester verrieben; dabei blieb 1,5 bis 2 g Krystallgemisch zurück. Aus der Mutterlauge ließ sich bei gleicher Behandlung noch etwas mehr gewinnen. Getrennt und gereinigt wurde mit Alkohol; aus dem Filtrate kamen flache, derbe, unregelmäßig ausgebildete Prismen. Schmp. 218° (k. Th.) ohne Zersetzung.

0,1585 g Subst.: 0,2331 g CO_2, 0,0754 g H_2O. — 4,405 mg Subst.: 0,973 ccm N (16°, 762 mm).

$C_9H_{12}O_5N_5$	Ber.	C 39,9	H 4,8	N 25,8
	Gef.	„ 40,1	„ 5,3	„ 26,1

Leicht löslich in Wasser, Methyl- und Äthylalkohol, Chloroform; wenig in Essigester; kaum in Äther.

Das Acetyl durch Verseifung abzuspalten, gelang auffälligerweise nicht. Abrauchen mit alkoholischer Salzsäure veränderte den Stoff nicht. Mit wäßrigem oder alkoholischem Ammoniak entstanden Schmieren, aus denen langsam etwas vom acetylhaltigen Stoffe auskrystallisierte. Das in 5 stehende Amino festigt ersichtlich das Acetyl in 7.

---

[1]) H. Biltz u. M. Heyn, Ann. Chem. **413**, 37 (1916); **448**, 141, 156 (1926).

Pikrat. Aus 50 mg und 2 ccm gesättigter, alkoholischer Pikrinsäurelösung: Zitronengelbe, derbe, glänzende Prismen mit schräger Endigung. Nach Umkrystallisieren aus wenig Alkohol Schmp. 298° (k. Th.) unter lebhafter Zersetzung, also auffallend hoch. Vorher schon Bräunung.

5,013 mg Subst.: 0,964 ccm N (15°, 751 mm).

$C_{15}H_{16}O_{12}N_6$ Ber. N 22,4 Gef. N 22,5

Leicht löslich in Wasser, Alkohol; kaum in Äther.

Der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft sei für Unterstützung dieser und der vorhergehenden Arbeit unser bester Dank gesagt.

Register

für Journal für praktische Chemie

Neue Folge, Band 133 und 134

Autorenregister

Adickes, F., W. Brunnert, O. Lücker u. G. Schäfer, Über die Anlagerung von Alkali-Alkoholaten an Säureester **133**, 305.

Andraschko, Emil s. Hanns John.

Anschütz, Ludwig u. Hans Walbrecht, Über den Mechanismus der Einwirkung von Aroxyl- und Alkoxyl-phosphor-dichloriden auf Brenzcatechin **133**, 66.

Anschütz, Ludwig, Über Hochvakuumdestillation mit Hilfe von flüssiger Luft **133**, 81.

v. Auwers, K. u. H. Brink, Zur Kenntnis der Beckmannschen Umlagerungen (VII): Über ungesättigte Ketoxime (III) **133**, 154.

v. Auwers, K. u. F. Enbergs, Bestimmung der Struktur von Derivaten des Dihydronaphthopyrazols **134**, 97.

v. Auwers, K. u. Chr. Wiegand, Über Dihydronaphtho-pyrazol **134**, 82.

Beiser, Willy s. Scheibler, **133**, 131.

Berger, H., Halbmikrobestimmungen von Kohlenstoff, Wasserstoff u. Stickstoff **133**, 1. — Beiträge zur Kenntnis der Abietinsäure 331.

Biethan, W. s. A. Heiduschka.

Biltz, Heinrich u. Heinz Pardon, Über die Acetylierung der Harnsäuren **134**, 310. — Umsetzungen der 3,9-Dimethyl-7-acetyl-harnsäure 335.

Bobrański, Boguslaw, Über den Oxy-6-chinolin-aldehyd-5 und einige daraus dargestellte 5,6-substituierte Chinolinabkömmlinge **134**, 141. — Über das Oxo-2-[oxa-1-aza-8-phenanthren-dihydrid-1,2] 153.

Brand, K. u. F. Strache, Beitrag zur Kenntnis der Reduktion aromatischer Mono- u. Polynitroverbindungen **133**, 355.

Brandt, W. s. W. Dilthey.

Braun, W. s. W. Dilthey.

Bredt, J., Über den Mechanismus der Umlagerung von Carboxylderivaten der Camphersäure **133**, 87. — Zur Geschichte der Konstitution der Camphersäure u. deren Ester 92.

Bredt, J. u. M. de Souza, Über stereoisomere Camphernitrilsäuren, sowie über cis- und cis-trans-Camphersäuredinitrile und deren Reduktionsprodukte: cis- und cis-trans-bis-amino-methyl-Camphoceane **133**, 84.

Brink, H. s. v. Auwers **133**, 154.

Bruckner, V. u. T. Széki, Über die Zusammensetzung des Haselwurzöles **134**, 107.

Brunnert, W. s. F. Adickes.

Dilthey, W. u. H. Steinborn, Zur Kenntnis der Kondensationsreaktionen aktiver Methylenkörper mit Aldehyden. (Die Reaktionsfähigkeit positiver H-Atome, VII) **133**, 219.
Dilthey, W., W. Brandt, W. Braun u. W. Schommer, Biphenylgrünfarbstoffe **134**, 188.

Eck, R. s. O. Zeitschel.
Eckert, Alfred u. Adolf Marzin, Über Stärke **133**, 110.
Eitel, Max s. Schmidt.
Engbergs, F. s. K. v. Auwers.

Foerster, F. u. A. Landgraf, Über die Bindung von Schwefel in der Asche bei der Verbrennung von Kohle unter dem Einfluß saurer oder basischer Aschebestandteile **134**, 1.
Frenkenberg, S. s. B. Hepner.

Graf, Roderich, Über das 2-Methyl-5-amino-pyridin u. seine Derivate **133**, 19. — Über die 4,6-Dichlor- und die 4,5,6-Trichlorpicolinsäure 36. — Die Rosenmundsche Aldehydsynthese in der Pyridinreihe **134**, 177.

Heiduschka, A. u. W. Biethan, Beiträge zur Kenntnis der Reduktionsverhältnisse von Fehlingscher Lösung **133**, 273.
Hepner, B. u. S. Frenkenberg, Untersuchungen über N,N′-substituierte Pyrimidin- und Purin-Derivate. 4. Mitteilung. 5-Substitutionsprodukte der 1,3-Methyl-phenyl-barbitursäure **134**, 249.
Hönn, Curt s. Ernst Müller.

John, Hanns, Chinolinderivate, XXXIV. Derivate der 2-Phenyl-chinolin-4′-carbonsäure und 2-Phenyl-4′-amino-chinolin **133**, 13.
John, Hanns u. Emil Andraschko, Chinolinderivate, XXXV. Synthese 2-phenylierter 2′-i-Propyl-4′-oxy-5′-methyl-4-chinoline **133**, 114.
John, Hanns, Chinolinderivate, XXXVI. Derivate der 3,4-Dihydro-1,2-naphthacridin-carbonsäure-14 **133**, 177; XXXVII, 3,4-Dihydro-1,2-naphthacridinamin-14 187; XXXVIII, Synthese 2-phenylierter-3-Oxy-chinolin-4-carbonsäuren 259; XXXIX, Derivate des 2-Phenyl-4-aminochinolins 350.

Krabbe, Walther s. Scheibler **133**, 131.

Landgraf, A. s. F. Foerster.
Lücker, O. s. F. Adickes.
Luyken, Alfred s. H. Rheinboldt.

Maier-Hüser, Hans s. H. Meerwein.
Marzin, Adolf s. Alfred Eckert.
Mauthner, F., Untersuchungen über die 3-Methylgallussäure **133**, 120. — Über die Einwirkung von Benzoylchlorid auf Dimethylpyrogallol 126.
Meerwein, Hans und Hans Maier-Hüser, Untersuchungen über Eigenschaftsänderungen chemischer Verbindungen durch Komplexbildung, VII. Über den Mechanismus der Ätherspaltungen durch Säurechloride und Säureanhydride in Gegenwart von Katalysatoren **134**, 51.
Möllering, C. H., Über die Einwirkung von Fluorsulfonsäure auf Cellulose **134**, 209.
Mott, Fr. s. H. Rheinboldt.
Motzkus, Erwin s. H. Rheinboldt.
Müller, Arno, Neue Methode zur Bestimmung der relativen Oberflächenspannung (Capillaraktivität). Ihre Anwendung, insbedere zur Prüfung ätherischer Öle und verwandter Stoffe **134**, 158.
Müller, Ernst u. Curt Hönn, Über die Einwirkung von Aluminiumchlorid auf Di- und Trichloräthylen **133**, 289.
Müller, Ernst u. Otto Roser, Über die Einwirkung von Diazoverbindungen auf Butadien **133**, 291.

Neunhoeffer, Otto, Über die Synthese und die Nitrierung des Phenylcyclohexans **133**, 95.

Pardon, Heinz s. H. Biltz.

Rheinboldt, Heinrich u. Alfred Luyken, Dioxan u. organische Jodide. III. Mitteilung über Molekülverbindungen des Dioxans **133**, 284.
Rheinboldt, H. und Fr. Mott, Über die thermische Dissoziation der Alkylthionitrite **133**, 328.
Rheinboldt, Heinrich, Friedrich Mott u. Erwin Motzkus, Tertiäres Butylmercaptan **134**, 257.
Roser, Otto s. Ernst Müller.

Salkind, J. u. V. Teterin, Über die Einwirkung von Brom auf ein Glykol der Äthylenreihe **133**, 195.
Schaaf, O. H., Über die Nitrierung des p-Isobutyl-phenols **133**, 173.
Schäfer, G. s. F. Adickes.
Scheibler, Helmut, Willy Beiser u. Walter Krabbe, Zur Kenntnis der Verbindungen des zweiwertigen Kohlenstoffs. V: Über die bei der Einwirkung von Alkoholaten auf Diäthoxy-essigsäure-äthylester entstehenden Umwandlungsprodukte des Kohlenoxyd-diäthylacetals **133**, 131.
Schenck, Friedrich, Zur Theorie der Ringverengerung und damit verwandter Umlagerungen **134**, 215.
Schloemer, Alfons, Beiträge zur Kenntnis lumineszierender Verbindungen (Leuchtmassen) **133**, 51. — Beiträge zur Kenntnis lumineszierender Verbindungen, II. **133**, 257.
Schmidt, Harry s. O. Zeitschel.
Schmidt, Julius u. Max Eitel, Über das 3-Brom- u. 3,(6?)-Dibromphenanthrenchinon (Studien in d. Phenanthrenreihe, XXXVII. Mitteilung) **134**, 167.
Schommer, W. s. W. Dilthey.
Slotta, K. H., Zur Gewinnung von 3, 4, 5 - Trimethoxy - benzaldehyd **133**, 129.
Steinborn, H. s. Dilthey.
Stollé, R., Über Mercaptotetrazole **133**, 60. — Über Tetrazolabkömmlinge **134**, 282.
Strache, F. s. K. Brand.
Széki, T. s. Bruckner.

Teterin, V. s. J. Salkind.
Todenhöfer, K. s. O. Zeitschel.

Walbrecht, Hans s. Ludwig Anschütz.
Wiegand, Chr. s. K. v. Auwers.

Zeitschel, O. u. R. Eck, Über das Vorkommen von l-Isomenthon im Réunion-Geraniumöl **133**, 365.
Zeitschel, O. u. H. Schmidt, Über das Δ_1-Dehydro-isopulegol aus Citral **133**, 370.
Zeitschel, O. u. K. Todenhöfer, Über einen neuen festen d-l-Fenchylalkohol aus amerikanischem Pineöl **133**, 374.

Sachregister

Abietinsäure — Beiträge zur Kenntnis (H. Berger) **133**, 331.

Acetosyringon (F. Mauthner) **133**, 126.

8-Acetoxyl-kaffein (H. Biltz) **134**, 324.

o-Acetoxyphenyl-o-phenylenphosphit (L. Anschütz u. H. Walbrecht) **133**, 73.

Acetylaceton (W. Dilthey u. H. Steinborn) **133**, 230.

7-Acetyl-8-acetoxyl-xanthin (H. Biltz) **134**, 330.

Acetyl-β-amino-styrol (K. v. Auwers u. H. Brink) **133**, 159.

Acetylchlorid (H. Meerwein u. H. Maier-Hüser) **134**, 55.

Acetylchlorid-Antimonpentachlorid (H. Meerwein u. H. Maier-Hüser) **134**, 68.

Acetylchlorid-Borfluorid (H. Meerwein u. H. Maier-Hüser **134**, 67.

Acetylchlorid-Bortrichlorid (H. Meerwein u. H. Maier-Hüser) **134**, 68.

1-Acetyl-dihydronaphthopyrazol-3-carbonsäure (K. v. Auwers u. F. Enbergs) **134**, 105.

Acetyldimethylpyrogallol (F. Mauthner) **133**, 126.

Acetylenglykol (J. Salkind u. v. Teterin) **133**, 195.

7-Acetylharnsäure (H. Biltz) **134**, 331.

Acrolein-acetal (H. Scheibner u. Mitarb.) **133**, 137.

Aldehydkollidin u. dessen Oxydation zur 6-Methylnicotinsäure (Roderich Graf) **133**, 21.

Alkali-Alkoholate-Anlagerung an Säureester (F. Adickes, W. Brunnert, O. Lücker u. G. Schäfer) **133**, 305.

Alkoxyl-phosphordichloride. (Einwirkung auf Brenzcatechin (L. Anschütz u. H. Walbrecht) **133**, 60.

Alkyl-o-phenylen-phosphite (L. Anschütz u. H. Walbrecht) **133**, 77.

Alkylthionitrite — thermische Dissoziation (H. Rheinboldt u. Fr. Mott) **133**, 329.

Allyl-1-mercapto-5-tetrazol (R. Stollé) **133**, 60.

o-Allylphenol (K. v. Auwers u. H. Brink) **133**, 157.

Aluminium-äthylat (H. Scheibler u. Mitarb.) **133**, 136.

Aluminiumchlorid — Einwirkung auf Di- und Trichloräthylen (E. Müller u. C. Hönn) **133**, 289.

o-(p-)Aminocyclohexylbenzol (Otto Neunhoeffer) **133**, 97, 104.

2-Aminophenanthren (H. Berger) **133**, 337.

p-Aminophenyl-1-amino-5-tetrazol (R. Stollé) **134**. 300.

Anilinoanisaldesoxybenzoin (W. Dilthey u. H. Steinborn) **133**, 222.

Anilinobenzaldesoxybenzoin (W. Dilthey u. H. Steinborn) **133**, 221.

Anilinopiperonaldesoxybenzoin (W. Dilthey u. H. Steinborn) **133**, 222.

Anisaldesoxybenzoin (W. Dilthey u. H. Steinborn) **133**, 225.

Anisol-Borfluorid (H. Meerwein u. H. Maier-Hüser) **134**, 66.

Apocamphersäure (J. Bredt) **133**, 92.

Aromatische Mono- und Polynitroverbindungen — Beitrag zur Kenntnis der Reduktion — (K. Brand u. F. Strache) **133**, 355.

Aroxyl-phosphordichloride. (Einwirkung auf Brenzcatechin (L. Anschütz u. H. Walbrecht) **133**, 60.

Aryl-o-phenylen-phosphite (L. Anschütz u. H. Walbrecht) **133**, 74.

Aryl-o-phenylenthiophosphate (L. Anschütz u. H. Walbrecht) **133**, 79.
Asaron (V. Bruckner u. T. Széki) **134**, 108.
Asaron-nitrosit (V. Bruckner u. T. Széki) **134**, 133.
Asarylaldehyd (V. Bruckner u. T. Széki) **134**, 108.
Äthan-hexa-carbonsäureäthylester (F. Adickes u. Mitarb.) **133**, 311.
Ätherische Öle u. verwandte Stoffe — neue Methode zur Prüfung der — (A. Müller) **134**, 158.
Ätherspaltungen durch Säurechloride und Säureanhydride in Gegenwart von Katalysatoren (H. Meerwein u. H. Maier-Hüser) **134**, 51.
Äthoxy-benzylmalonester (F. Adickes u. Mitarb.) **133**, 323.
p-Äthoxyphenyl-1-amino-5-tetrazol (R. Stollé) **134**, 301.
1,1-Äthoxy-phenyläthan-2,2-dicarbonsäure-diäthylester (F. Adickes u. Mitarb.) **133**, 323.
p-Äthoxyphenyl-1-p-äthoxyphenyl-amino-5-tetrazol (R. Stollé) **134**, 306.
p-Äthoxyphenyl-1-azido-5-tetrazol (R. Stollé) **134**, 303.
p-Äthoxyphenyl-1-benzalhydrazino-5-tetrazol (R. Stollé) **134**, 302.
p-Äthoxyphenyl-1-chlor-5-tetrazol (R. Stollé) **134**, 304.
p-Äthoxyphenyl-1-diacetyl-amino-5-tetrazol (R. Stollé) **134**, 301.
p-Äthoxyphenyl-1-hydrazino-5-tetrazol (R. Stollé) **134**, 303.
p-Äthoxyphenyl-1-nitrosamino-5-tetrazol (R. Stollé) **134**, 302.
p-Äthoxyphenyl-1-oxy-5-tetrazol (R. Stollé) **134**, 305.
Äthoxy-phosphor-dichlorid (L. Anschütz u. H. Walbrecht) **133**, 78.
Äthylchlorid (L. Anschütz u. H. Walbrecht) **133**, 78.
Äthyl-dihydronaphtho-pyrazol-3-carbonsäureäthyl-ester (K. v. Auwers u. F. Enbergs) **134**, 102.
Äthylen-tetracarbonsäureester (F. Adickes u. Mitarb.) **133**, 318.
Äthyl-o-phenylen-phosphit (L. Anschütz u. H. Walbrecht) **133**, 78.
Beckmannsche Umlagerung — zur Kenntnis der — (K. v. Auwers u. H. Brink) **133**, 154.
Benzal-aceton-dichlorid (K. v. Auwers u. H. Brink) **133**, 159.
Benzal-acetophenon (K. v. Auwers u. H. Brink) **133**, 154.
Benzalbisacetessigester (W. Dilthey u. H. Steinborn) **133**, 226, 235.
Benzalbisacetylaceton (W. Dilthey u. H. Steinborn) **133**, 227.
Benzalbisbenzoylaceton (W. Dilthey u. H. Steinborn) **133**, 239.
Benzalbis-β-naphthol (W. Dilthey u. H. Steinborn) **133**, 247, 254.
Benzalbispiperidin (W. Dilthey u. H. Steinborn) **133**, 239.
Benzal-α-brom-aceton (K. v. Auwers u. H. Brink) **133**, 160, 170.
Benzal-α-brom-aceton-oxim (K. v. Auwers u. H. Brink) **133**, 171.
Benzal-α-chlor-aceton (K. v. Auwers u. H. Brink) **133**, 159, 168.
Benzaldiacetophenon (W. Dilthey u. H. Steinborn) **133**, 231.
Benzal-4,6-dichlor-picolinsäure-hydrazid (Roderich Graf) **133**, 41.
Benzal-malonsäure-diäthylester (F. Adickes u. Mitarb.) **133**, 322.
Benzalmalonsäureester (F. Adickes u. Mitarb.) **133**, 233.
Benzal-6-methyl-nicotinsäure-hydrazid (Roderich Graf) **133**, 24.
Benzamaron (W. Dilthey u. H. Steinborn) **133**, 232.
Benzoesäureäthylester (F. Adickes u. Mitarb.) **133**, 311.
Benzol-sulfosäure-äthylester (F. Adickes u. Mitarb.) **133**, 311.
3-Benzoxyl-2-phenyl-cyclo-propan-1-carbonsäure (F. Schenck) **134**, 229.
Benzoylaceton (W. Dilthey u. H. Steinborn) **133**, 230.
Benzoylchlorid, Einwirkung auf Dimethylpyrogallol (F. Mauthner) **133**, 126.
Benzoylchlorid-Antimonpentachlorid (H. Meerwein u. H. Maier-Hüser) **134**, 69.
Benzoylsyringon (F. Mauthner) **133**, 126.

1-Benzyl-dihydronaphthopyrazol-3-carbonsäure (K. v. Auwers u. F. Enbergs) **134**, 103.
Benzyl-diphenylen-essigsäureäthylester (F. Adickes u. Mitarb.) **133**, 311.
Benzylidenacetessigester (W. Dilthey u. H. Steinborn) **133**, 235.
Benzylidenbisacetylaceton (W. Dilthey u. H. Steinborn) **133**, 235.
Benzyliden-(2-phenyl-chinolin-4'-carbonsäure)-hydrazid (Hanns John) **133**, 17.
Bernsteinsäureanhydrid-Borfluorid (H. Meerwein u. H. Maier-Hüser) **134**, 67.
1,1'-Bicyclopropan-2,2'-dicarbonsäure-diäthylester (E. Müller u. O. Roser) **133**, 246, 303.
Bicyclopropan-dicarbonsaures Natrium (E. Müller u. O. Roser) **133**, 303.
4-Biphenyl-di-(4'-Benzyl-äthyl-aminophenyl)-methan (W. Dilthey) **134**, 207.
4-Biphenyl-di-(4'-Benzyl-methylaminophenyl)-methan (W. Dilthey) **134**, 207.
4-Biphenyl-di-(4'-diäthylaminophenyl)-carbinol (W. Dilthey) **134**, 206.
4-Biphenyl-di-(4'-dimethylaminophenyl)-methan (W. Dilthey) **134**, 204.
Biphenylgrünfarbstoffe (W. Dilthey) **134**, 188.
5,5'-Bipyrazolin (E. Müller u. O. Roser) **133**, 299.
Bipyrazolin-chlorhydrat (E. Müller u. O. Roser) **133**, 299.
Bipyrazolin-chlorplatinat (E. Müller u. O. Roser) **133**, 300.
5,5'-Bipyrazolin-3,3'-dicarbonsäure-diäthylester (E. Müller u. O. Roser) **133**, 295, 302.
5,5'-Bipyrazolin-3,3'-dicarbonsäure-hydrazid (E. Müller u. O. Roser) **133**, 303.
Bipyrazolin-pikrat (E. Müller u. O. Roser) **133**, 299.
Bis-amino-methyl-Camphoceane (cis- und cis-trans-) J. Bredt u. M. de Souza) **134**, 84.
Bis-(diäthoxy-acetyl)-azin (H. Scheibler u. Mitarb.) **133**, 135.
N,N'-Bis-(3,4-dihydro-1,2-naphthacridoyl-14)-äthylendiamin (H. John) **133**, 186.
N,N'-Bis-(3,4-dihydro-1,2-naphthacridyl-14)-harnstoff (H. John) **133**, 191.
Bis-diphenylen-bernsteinsäureäthylester (F. Adickes u. Mitarb.) **133**, 311, 320.
2-6-Bis-methyl-hepten-5-nitril-1 (J. Bredt) **133**, 89.
N,N'-Bis-(2-phenyl-chinolin-4'-carbonsäure)-harnstoff (Hanns John) **133**, 16.
N,N'-Bis-(2-phenyl-4-chinolyl)-äthylendiamin (H. John) **133**, 354.
l-Borneol (O. Zeitschel u. K. Todenhöfer) **133**, 374. (V. Bruckner u. T. Széki) **134**, 115.
l-Bornylacetat (V. Bruckner u. T. Széki) **134**, 115.
Brenzcatechin-ester der Phenylphosphinsäure (L. Anschütz u. H. Walbrecht) **133**, 76.
p-Brombenzoesäure (J. Salkind u. V. Teterin) **133**, 197.
m-Brombenzylalkohol (H. Berger) **133**, 337, 345.
α-Brom-dibenzal-aceton (K. v. Auwers u. H. Brink) **133**, 163.
5-Brom-5-isopropyl-N,N'-methylphenyl-barbitursäure (B. Hepner) **134**, 253.
C-Brom-C-isopropyl-N,N'-phenylmethyl-hydantoin (B. Hepner) **134**, 254.
2-(3-)Bromphenanthren (H. Berger) **133**, 336, 337.
Bromphenanthren-carbonsäure (H. Berger) **133**, 338, 347.
2-(3-)Bromphenanthrenchinon (H. Berger) **133**, 337. — (J. Schmidt u. M. Eitel) **134**, 167, 171.
3-Brom-phenanthrenchinon-Mono-Semicarbazon (J. Schmidt u. M. Eitel) **134**, 172.
3-Brom-phenanthrenchinon-monoxim (J. Schmidt u. M. Eitel) **134**, 172.
Bromphenanthren-diphensäure (H. Berger) **133**, 345.
3-Brom-phenanthrophenazin (J. Schmidt u. M. Eitel) **134**, 172.
trans-α-m-Bromphenyl-o-aminozimtsäure (H. Berger) **133**, 347.

m-Bromphenylessigsäure (H. Berger) **133**, 337, 338, 345.
α-m-Bromphenyl-o-nitrozimtsäure (H. Berger) **133**, 338, 346.
5-Brom-pyridin-2-carbonsäure (Roderich Graf) **133**, 33.
Butyl-äthyl-sulfid, tert. (H. Rheinboldt u. Mitarb.) **134**, 272.
Butyl-benzyl-sulfid, tert. (H. Rheinboldt u. Mitarb.) **134**, 273.
Butyl-benzyl-thioäther (H. Rheinboldt u. Mitarb.) **134**, 273.
Butyl-disulfid, tert. (H. Rheinboldt u. Fr. Mott) **133**, 329, **134**, 270.
Butylmercaptan, tert. (H. Rheinboldt u. Mitarb.) **134**, 257.
Butylmercapto-magnesium-chlorid (H. Rheinboldt u. Mitarb.) **134**, 265.
Butyl-methyl-sulfid, tert. (H. Rheinboldt u. Mitarb.) **134**, 272.
Butylnatriummercaptid (H. Rheinboldt u. Mitarb.) **134**, 270.
n-Butyl-o-phenylen-phosphit (L. Anschütz u. H. Walbrecht) **133**, 79.
Butyl-quecksilbermercaptid, tert. (H. Rheinboldt u. Fr. Mott) **133**, 329, **134**, 269.
Butylsilbermercaptid (H. Rheinboldt u. Mitarb.) **134**, 270.

Camphernitrilsäuren (J. Bredt u. M. de Souza) **133**, 84.
cis-Campher-tert.-nitrilsäure-amid (J. Bredt u. M. de Souza) **133**, 87.
cis-Camphersäure (J. Bredt und M. de Souza) **133**, 87, 92.
Camphersäure-diamid (trans-) (J. Bredt u. M. de Souza) **133**, 84.
Camphersäuredinitrile (cis- u. cis-trans-) (J. Bredt u. M. de Souza) **133**, 84.
Capillaraktivität — neue Methode zur Bestimmung der — (A. Müller) **134**, 158.
1-Carbäthoxy-dihydronaphtho-pyrazol-3-carbonsäure (K. v. Auwers u. F. Engbergs) **134**, 106.
Carboxylderivate der Camphersäure (Mechanismus der Umlagerung) (J. Bredt) **133**, 87.
Chinolinderivate (H. John) **133**, 114, 177, 259, 350.
Chlorameisensäureester (F. Adickes u. Mitarbeiter) **133**, 320.
o-Chlorbenzal-6-methyl-nicotinsäure-hydrazid (Roderich Graf) **133**, 24.
p-Chlorbenzoesäureäthylester (F. Adickes u. Mitarb. **133**, 311.
Chlorkohlensäureester (F. Adickes u. Mitarb.) **133**, 320.
Chlormethan-tricarbonsäureäthylester (F. Adickes und Mitarb.) **133**, 311.
4-Chlor-6-oxy-picolinsäure (Roderich Graf) **133**, 45.
m-(p-)Chlorphenyl-1-amino-5-tetrazol (R. Stollé) **134**, 299.
3-Chlor-picolinsäure (Roderich Graf) **133**, 49.
5-Chlor-pyridin-2-carbonsäure (Roderich Graf) **133**, 31.
5-Chlor-pyridin-2-carbonsäure-chlorid (Roderich Graf) **133**, 32.
5-Chlor-pyridin-2-carbonsäure-methylester (Roderich Graf) **133**, 32.
5-Chlor-pyridin-2-carbonsäure-phenylester (Roderich Graf) **133**, 33.
Chromanone (K. v. Auwers und H. Brink) **133**, 157.
Citral (O. Zeitschel u. H. Schmidt) **133**, 371.
Citronellylacetat (O. Zeitschel u. R. Eck) **133**, 366.
Cumarane (K. v. Auwers und H. Brink) **133**, 157.
Cyan-ameisensäure-äthylester (F. Adickes u. Mitarb.) **133**, 313.
Cyan-5-oxy-6-chinolin (B. Bobrański) **134**, 149.
Cyclohexan (Otto Neunhoeffer) **133**, 95.
1-Cyclohexyl-2, 4-acetylamino-benzol (Otto Neunhoeffer) **133**, 102.
o Cyclohexylanilin (Otto Neunhoeffer) **133**, 108.
p-Cyclohexylanilinhydro-chlorid (Otto Neunhoeffer) **133**, 108.
p-Cyclohexylbenzoesäure (Otto Neunhoeffer) **133**, 109.
p-Cyclohexylbenzonitril (Otto Neunhoeffer) **133**, 105, 109.
Cyclohexylchlorid (Otto Neunhoeffer) **133**, 95, 105.
trans-o-Cyclohexyl-cyclohexanol (Otto Neunhoeffer) **133**, 98.

Cyclohexylcyclohexen (Otto Neunhoeffer) **133**, 98.
Cyclohexylcyclopentylmethan (Otto Neunhoeffer) **133**, 98.
p-Cyclohexyljodbenzol (Otto Neunhoeffer) **133**, 105, 108.
Cyclohexylmagnesiumbromid, Einwirkung auf Cyclohexenoxyd (Otto Neunhoeffer) **133**, 98.
Cyclopentylacetamid (Otto Neunhoeffer) **133**, 99, 107.
Cyclopentylacetylchlorid (Otto Neunhoeffer) **133**, 100.
Cyclopentylessigsäure (Otto Neunhoeffer) **133**, 100, 106.
Cyclopentylidenmalonester (Otto Neunhoeffer) **133**, 100, 106.
Cyclopentylmalonsäure (Otto Neunhoeffer) **133**, 106.
Cyclopropan-1, 1-dicarbonsäureäthylester (F. Adickes u. Mitarb.) **133**, 311.
Cymol (O. Zeitschel und H. Schmidt) **133**, 372.

Δ_1-Dehydro-isopulegol (aus Citral) (O. Zeitschel u. H. Schmidt) **133**, 370, 372.
Δ_1-Dehydro-pulegol (O. Zeitschel u. H. Schmidt) **133**, 370.
Desoxybenzoin (W. Dilthey und H. Steinborn) **133**, 230.
Diacetyl-diphenyl-1,1′-hydrazo-5,5′-tetrazol (R. Stollé) **134**, 294.
Diasaron (V. Bruckner und T. Széki) **134**, 108.
Diäthoxy-acetamid (H. Scheibler u. Mitarb.) **133**, 143.
Diäthoxyessigester (H. Scheibler u. Mitarb.) **133**, 131, 146.
Diäthoxy-essigester-enolat (H. Scheibler u. Mitarb.) **133**, 134.
Diäthoxy-essigsäure (H. Scheibler u. Mitarb.) **133**, 135.
Di-äthoxy-keten-diäthyl-acetal (H. Scheibler u. Mitarb.) **133**, 133.
Diäthoxy-malonsäure-diäthylester (F. Adickes u. Mitarb.) **133**, 318.
Diäthoxy-methylen (H. Scheibler u. Mitarb.) **133**, 131.
Diäthoxy-orthoessigsäure-triäthylester (H. Scheibler u. Mitarb.) **133**, 136, 143.
Di-p-äthoxyphenyl-1, 1′-azo-5, 5′-tetrazol (R. Stollé) **134**, 305.
Di-p-äthoxyphenyl-1, 1′-hydrazo-5, 5′-tetrazol (R. Stollé) **134**, 305.
Diäthyläther-Antimonpentachlorid (H. Meerwein und H. Maier-Hüser) **134**, 67.
Diazoverbindungen — Einwirkung auf Butadien (E. Müller und O. Roser) **133**, 291.
Dibenzal-aceton-dibromid (K. v. Auwers u. H. Brink) **133**, 163.
Dibenzal-acetonoxim (K. v. Auwers u. H. Brink) **133**, 156.
Dibenzoylmethanol (J. Salkind u. V. Teterin) **133**, 202.
cis-Dibenzoylstilben (J. Salkind u. V. Teterin) **133**, 200, 209.
Dibenzyl-malonsäureäthylester (F. Adickes u. Mitarb.) **133**, 311.
Dibromdibenzoylstilben (J. Salkind u. V. Teterin) **133**, 197, 208.
Dibrom-diphensäure (J. Schmidt u. M. Eitel) **134**, 174.
Dibromlepiden (J. Salkind und V. Teterin) **133**, 196, 208.
Dibrommalonsäureester (F. Adickes u. Mitarb. **133**, 318.
3, (6?)-Dibrom-9, 10-nitroso-phenanthrol (J. Schmidt u. M. Eitel) **134**, 175.
Dibromoxylepiden (J. Salkind u. V. Teterin) **133**, 197.
3, (6?)-Dibromphenanthrenchinon (J. Schmidt u. M. Eitel) **134**, 167, 173.
3, (6?)-Dibrom-phenanthrenchinon-Mono-Semicarbazon (J. Schmidt u. M. Eitel) **134**, 175.
3, (6?)-Dibrom-phenanthrenchinonmonoxim (J. Schmidt und M. Eitel) **134**, 175.
3, (6?)-Dibrom-phenanthro-phenazin (J. Schmidt u. M. Eitel) **134**, 175.
5, 5-Dibrompropyl-isopropyl-1-methyl-3-phenyl-barbitursäure (B. Hepner) **134**, 255.
5-Dibrompropyl-5-n-propyl-1-methyl-3-phenyl-barbitursäure (B. Hepner) **134**, 255.
4, 5-Dicarbomethoxy-3-methoxybenzaldehyd (F. Mauthner) **133**, 123.
4, 5-Dicarbomethoxy-3-methylgallussäure (F. Mauthner) **133**, 121.
4,5-Dicarbomethoxy-3-methylgallussäurechlorid (F. Mauthner) **133**, 123.

4,6-Dichlor-2-acetyl-amino-pyridin (Roderich Graf) **133**, 43.
4,6-Dichlor-2-amino-pyridin (Roderich Graf) **133**, 42.
4,6-Dichlor-2-carbäthoxy-pyridin (Roderich Graf) **133**, 42.
Dichlor-malonsäure-diäthylester (F. Adickes u. Mitarb. **133**, 319.
Dichlor-malonsäure-ester (F. Adickes u. Mitarb.) **133**, 318.
4,5-Dichlor-6-oxy-picolinsäure (Roderich Graf) **133**, 49.
4,6-Dichlor-2-oxy-pyridin (Roderich Graf) **133**, 43.
Di-p-chlorphenyl-1,1′-azo-5,5′-tetrazol (R. Stollé) **134**, 299.
4,6-(4,5-)Dichlor-picolinsäure (Roderich Graf) **133**, 36, 49.
4,6-Dichlor-picolinsäure-azid (Roderich Graf) **133**, 41.
4,6-Dichlor-picolinsäure-hydrazid (Roderich Graf) **133**, 41.
2,3-Dichlor-pyridin (R. Graf) **134**, 183.
2,6(5,6-)(4,6)-Dichlor-pyridin-4-(3-)(2-)aldehyd (R. Graf) **134**, 180, 183, 185.
5,6-(2,6-)(4,6)Dichlor-pyridin-3-(2-)aldehyd-phenylhydrazon (R. Graf) **134**, 181, 184, 186.
5,6-(4,6-)(2,6-)Dichlor-pyridyl-3-(2-)carbinol (R. Graf) **134**, 182, 184, 186.
Dicyclohexylbenzol (Otto Neunhoeffer) **133**, 106.
3,4-Dihydro-1,2-naphthacridin-acetyl-amin-14 (H. John) **133**, 193.
3,4-Dihydro-1,2-naphthacridin-amin-14 (H. John) **133**, 192.
3,4-Dihydro-1,2-naphthacridin-carbonsäure-14 (H. John) **133**, 177.
3,4-Dihydro-1,2-naphthacridin-carbonsäure-amid-14 (H. John) **133**, 182.
3,4-Dihydro-1,2-naphthacridin-carbonsäure-äthyl-benzyliden-hydrazid (H. John) **133**, 189.
3,4-Dihydro-1,2-naphthacridin-carbonsäure-azid-14 (H. John) **133**, 190.
3,4-Dihydro-1,2-naphthacridin-carbonsäure-benzylester-14 (H. John) **133**, 181.
3,4-Dihydro-1,2-naphthacridin-carbonsäure-benzyliden-hydrazid (H. John) **133**, 188.
3,4-Dihydro-1,2-naphthacridin-carbonsäure-i-butylester-14 (H. John) **133**, 181.
3,4-Dihydro-1,2-naphthacridin-carbonsäure-β-chloräthylester-14 (H. John) **133**, 179.
3,4-Dihydro-1,2-naphthacridin-carbonsäure-chlorid-14 (H. John) **133**, 178.
3,4-Dihydro-1,2-naphthacridin-carbonsäure-dimethyl-äthyl-methylester-14 (H. John) **133**, 181.
3,4-Dihydro-1,2-naphthacridin carbonsäure-hydrazid-14 (H. John) **133**, 187.
3,4-Dihydro-1,2-naphthacridin-carbonsäure-methylbenzyliden-hydrazid (H. John) **133**, 189.
3,4-Dihydro-1,2-naphthacridin-carbonsäure-methylester-14 (H. John) **133**, 179.
3,4-Dihydro-1,2-naphthacridin carbonsäure-n-(i-)propylester-14 (H. John) **133**, 180.
3,4-Dihydro-1,2-naphthacridin-carbonsäure-isopropyliden-hydrazid (H. John) **133**, 188.
3,4-Dihydro-1,2-naphthacridin-diacetyl-amin-14 (H. John) **133**, 194.
3,4-Dihydro-1,2-naphthacridin-jodäthyl-amin-14 (H. John) **133**, 194.
3,4-Dihydro-1,2-naphthacridin-jodmethyl-amin-14 (H. John) **133**, 194.
3,4-Dihydro-1,2-naphthacridoyl-β-amino-äthyl-alkohol-14 (H. John) **133**, 183.
3,4-Dihydro 1,2-naphthacridoyl-i-amylamin-14 (H. John) **133**, 185.
3,4-Dihydro-1,2-naphthacridoyl-äthylamin-14 (H. John) **133**, 182.
3,4-Dihydro-1,2-naphthacridoyl-i-diamylamin-14 (H. John) **133**, 185.
3,4-Dihydro-1,2-naphthacridoyl-diäthyl-amid-14 (H. John) **133**, 184.
(3,4-Dihydro-1,2-naphthacridoyl-14)-3-methyl-pyrazolon-5 (H. John) **133**, 189.
3,4-Dihydro-1,2-naphthacridoyl-urethan-14 (H. John) **133**, 184.
3,4-Dihydro-1,2-naphtacridyl-14-i-cyansäure-ester (H. John) **133**, 190.

3, 4-Dihydro-1, 2-naphthacridyl-urethau-14 (H. John) **133**, 192.
Dihydronaphtho-pyrazol (K. v. Auwers u. Chr. Wiegand) **134**, 82.
Dihydronaphtho-pyrazol (Struktur v. Derivaten) (K. v. Auwers u. F. Enbergs) **134**, 97.
Dihydronaphtho-pyrazol-3(5)-carbonsäure-äthylester (K. v. Auwers u. F. Enbergs) **134**, 100, 106.
1-Dijodacetylen-1-Dioxan (H. Rheinboldt und A. Luyken) **133**, 284.
Dijod-malonsäureester (F. Adickes u. Mitarb.) **133**, 318.
Diketopiperazin (K. v. Auwers u. F. Engbergs) **134**, 106.
1, 2-Diketo-tetrahydro-naphthalin-2-Phenylhydrazon (K. v. Auwers u. Chr. Wiegand) **134**, 92.
Di-kohlenoxyd-tetraäthyl-acetal (H. Scheibler u. Mitarb.) **133**, 133.
Di-o-methoxyphenyl-1, 1′-azo-5, 5′-tetrazol (R. Stollé) **134**, 301.
Dimethyl-acetessigester (F. Adickes u. Mitarb.) **133**, 314.
1, 7-Dimethyl-8-acetoxyl-xanthin (H. Biltz) **134**, 326.
1, 3-Dimethyl-7-acetyl-8-acetoxyl-xanthin (H. Biltz) **134**, 327.
3, 9-Dimethyl-7-acetyl-4-amino-5-oxy-4, 5-dihydroharnsäure (H. Biltz) **134**, 351.
3, 9-Dimethyl-7-acetyl-4-anilino-5-oxy-4, 5-dihydroharnsäure (H. Biltz) **134**, 349.
3, 9-Dimethyl-7-acetyl-4-chlor-5-acetoxyl-4, 5-dihydro-harnsäure (H. Biltz) **134**, 340.
3, 9-Dimethyl-7-acetyl-4-chlor-5-methoxy-dihydro-harnsäure (H. Biltz) **134**, 346.
3, 9-Dimethyl-7-acetyl-4-chlor-5-oxy-dihydro-harnsäure (H. Biltz) **134**, 342.
1, 3-(1, 9)-, (3, 9)-Dimethyl-7-acetyl-harnsäure (H. Biltz) **134**, 320, 323, 329.
3, 9-Dimethyl-7-acetyl-harnsäure-glykol-methylhalbäther (H. Biltz) **134**, 347.
1, 9-Dimethyl-7-acetyl-2-methoxyl-6, 8-dioxypurin (H. Biltz) **134**, 322.
4′-Dimethylaminophenyl-4-biphenylcarbinol (W. Dilthey) **134**, 201.
4′-Dimethylaminophenyl-4-biphenyl-keton (W. Dilthey) **134**, 200.
Dimethyl-1, 1′-azo-5, 5′-tetrazol (R. Stollé) **134**, 287.
3, 3′-Dimethyl-5, 5′-Bipyrazolin (E. Müller u. O. Roser) **133**, 301.
Dimethyl-bipyrazolin-chlorhydrat E. Müller u. O. Roser) **133**, 301.
Dimethyl-bipyrazolin-chlorplatinat E. Müller u. O. Roser) **133**, 302.
3, 9-Dimethyl-4 chlor-Δ5, 7-isoharnsäure (H. Biltz) **134**, 339.
Dimethyl-diphenyl butendiol (J. Salkind u. V. Teterin) **133**, 195.
3, 7-(7, 9-) Dimethylharnsäure (H. Biltz) **134**, 333.
Dimethyl-1, 1′-hydrazo-5, 5′-tetrazol (R. Stollé) **134**, 287.
1, 9-Dimethyl-2-methoxyl-6, 8-dioxypurin (H. Biltz) **134**, 322.
3, 9-Dimethyl-4-methylamino-5-oxy-4, 5-dihydroharnsäure (H. Biltz) **134**, 350.
1, 6-Dimethylnaphthalin (H. Berger) **133**, 336.
3, 9-Dimethyl-4-piperidyl-5-oxy-4, 5-dihydroharnsäure (H. Biltz) **134**, 348.
2, 6-Dimethylpyron (H. Meerwein u. H. Maier-Hüser) **134**, 63.
Dimethylpyron-Acetylchlorid-Antimonpentachlorid (H. Meerwein u. H. Maier-Hüser) **134**, 70.
Dimethylpyron-Acetylchlorid-Zinntetrachlorid (H. Meerwein u. H. Maier-Hüser) **134**, 71.
Dimethylpyron-Antimonpentachlorid (H. Meerwein u. H. Maier-Hüser) **134**, 67.
Dimethylpyron-Benzoylchlorid-Antimonpentachlorid (H. Meerwein u. H. Maier-Hüser) **134**, 69.
Dimethylpyron-Benzoylchlorid-Zinn-tetrachlorid (H. Meerwein u. H. Maier-Hüser) **134**, 71.
α, α-Dimethyl-triacetsäureester (F. Adickes u. Mitarb.) **133**, 314.
Di-α-(β-)naphthyl-1, 1′-azo-5, 5′-tetrazol (R. Stollé) **134**, 307, 308.
Dinitro-3-brom-phenanthrenchinon (J. Schmidt u. M. Eitel) **134**, 173.
2, 4-Dinitrocyclohexyl-benzol (Otto Neunhoeffer) **133**, 102.
Dinitro-p-isobutyl-phenol (O. H. Schaaf) **133**, 173, 174.

Dioxan und organische Jodide (H. Rheinboldt u. A. Luyken) **133**, 284.
Dioxan-Antimonpentachlorid (H. Meerwein u. H. Maier-Hüser) **134**, 67.
2,2′-Dioxyadipinsäure (E. Müller u. O. Roser) **133**, 202.
Dioxymalonsäureester (F. Adickes u. Mitarb. **133**, 326.
4,5-Dioxy-3-methoxybenzaldehyd (F. Mauthner) **133**, 124.
3,4-Dioxy-5-methoxy-benzophenon (F. Mauthner) **133**, 128.
3,4-Dioxy-5-methoxy-benzophenonoxim (F. Mauthner) **133**, 128.
Diphenoxy-essigsäure-äthylester (H. Scheibler u. Mitarb.) **133**, 134.
Diphenoxy-keten-diäthylacetal (H. Scheibler u. Mitarb. **133**, 134.
Diphenoxy-malonsäureäthylester (F. Adickes u. Mitarb.) **133**, 311.
Diphenyl-1,1′-azo-5,5′-tetrazol (R. Stollé) **134**, 292.
Diphenyldibenzoyl-äthylenglykol (J. Salkind u. V. Teterin) **133**, 202, 215.
Diphenyl-di-p-bromphenyl-furan (J. Salkind u. V. Teterin) **133**, 197.
Diphenylen-benzyl-essigsäureester (F. Adickes und Mitarb.) **133**, 316, 320.
Diphenylen-essigsäure-äthylester (F. Adickes u. Mitarb.) **133**, 315.
Diphenylen-glykolsäure (F. Adickes u. Mitarb.) **133**, 321.
Diphenylen-malonsäure-diäthylester (F. Adickes u. Mitarb.) **133**, 320.
Diphenylen-malonsäureester (F. Adickes u. Mitarb.) **133**, 316.
Diphenyl-1,1′-hydrazo-5,5′-tetrazol (R. Stollé) **134**, 293.
2-Diphenyl-3-oxy-6-bromchinolin-4-carbonsäure (H. John) **133**, 271.
o,o′-Ditolyl (H. Berger) **133**, 338.

Eigenschaftsänderungen chemischer Verbindungen durch Komplexbildung, VII (H. Meerwein u. H. Maier-Hüser) **134**, 51.

Fehlingsche Lösung — Beiträge zur Kenntnis der Reduktionsverhältnisse von — (A. Heiduschka u. W. Biethan) **133**, 273.
d-l-Fenchol (O. Zeitschel u. K. Todenhöfer) **133**, 375.
d-l-Fenchon (O. Zeitschel u. K. Todenhöfer) **133**, 276.
d-l-Fenchylalkohol (aus amerikanischem Pineöl) (O. Zeitschel u. K. Todenhöfer) **133**, 374.
Fichtelit (H. Berger) **133**, 333.
Fluorencarbonsäure-9-äthylester (F. Adickes u. Mitarb.) **133**, 315.
Fluorendicarbonsäure-9,9-diäthylester (F. Adickes u. Mitarb.) **133**, 320.
Fluorsulfonsäure, Einwirkung auf Cellulose (C. H. Möllering) **134**, 209.
Fumarsäure-diäthylester (F. Adikkes u. Mitarb.) **133**, 233.

Halbmikrobestimmungen von Kohlenstoff, Wasserstoff u. Stickstoff) (H. Berger) **133**, 1.
Haselwurzöl (Zusammensetzung) (V. (Bruckner u. T. Széki) **134**, 107, 108.
Hexachlorbenzol (E. Müller u. C. Hönn) **133**, 290.
Hexahydrobenzoesäure (Otto Neunhoeffer) **133**, 99.
Homocamphersäure (J. Bredt) **133**, 92.

p-Isobutyl-phenol (O. H. Schaaf) **133**, 173.
p-Isobutyl-phenol-äther (O. H. Schaaf) **133**, 173.
Isomenthon (O. Zeitschel u. H. Schmidt) **133**, 373.
l-Isomenthon (O. Zeitschel u. R. Eck) **133**, 365.
Isopropylphenanthren (H. Berger) **133**, 332.
Isopulegol (O. Zeitschel und H. Schmidt) **133**, 373.

6-Jod-4-chlor-2-amino-pyridin (Roderich Graf) **133**, 43.
4-Jod-5-chlor-picolinsäure (Roderich Graf) **133**, 48.
5-Jod-pyridin-2-carbonsäure (Roderich Graf) **133**, 35.

1-Keto-2-oxymethylen-tetrahydronaphthalin (K. v. Auwers u. Chr. Wiegand) **134**, 89.

Ketoxime (ungesättigte) (K. v. Auwers u. H. Brink) **133**, 154.
Kohlenoxyd - diäthylacetal (H. (Scheibler u. Mitarb.) **133**, 131, 134.
Kohlensäurediäthylester (F. Adikkes u. Mitarb.) **133**, 322.
Kohlenstoff — Zur Kenntnis der Verbindungen des zweiwertigen — (H. Scheibler u. Mitarb.) **133**, 131.
Kondensationsreaktionen aktiver Methylenkörper mit Aldehyden (W. Dilthey u. H. Steinborn) **133**, 219.
Konstitution der Camphersäure u. deren Ester (Zur Geschichte der —) (J. Bredt) **133**, 92.

Lepiden (J. Salkind u. V. Teterin) **133**, 200.
Leuchtmassen (Lumineszierende Verbindungen) (Alfons Schloemer) **133**, 51.
Lumineszierende Verbindungen — Beiträge zur Kenntnis — (Alfons Schloemer) **133**, 51, 257.

Magnesium-äthylat (H. Scheibler u. Mitarb.) **133**, 136.
Magnesium - äthylat - chlorid (H. Scheibler u. Mitarb.) **133**, 148.
d-Menthol (O. Zeitschel u. R. Eck) **133**, 367.
Methan - tetracarbonsäureäthylester (F. Adickes u. Mitarb.) **133**, 311.
Mercaptotetrazole (R. Stollé) **133**, 60.
o-Methoxyphenyl-1-amino-5-tetrazol (R. Stollé) **134**, 300.
1 - (4 - Methoxyphenyl) - 1 - phenylamino-2,3-diphenyl-3-oxo-propan (W. Dilthey u. H. Steinborn) **133**, 250.
o-Methoxyphenyl-o-phenylen-phosphit (L. Anschütz u. H. Walbrecht) **133**, 73.
o-Methoxyphenyl-o-phenylen-thiophosphat (L. Anschütz u. H. Walbrecht) **133**, 80.
1 - (4-Methoxyphenyl) - 1 - piperidino-2,3 - diphenyl - 3 - oxo-propan (W. Dilthey u. H. Steinborn) **133**, 252.
7-Methyl - 7 - acetoxyl - xanthin (H. Biltz) **134**, 324.
1-Methyl-7-acetyl-8-acetoxyl-xanthin (H. Biltz) **134**, 326.
2-Methyl-5-acetyl - amino-pyridin (Roderich Graf) **133**, 29.
Methyl-1-acetylamino-5-tetrazol (R. Stollé) **134**, 286.
9 - Methyl - 7 - acetyl - harnsäure (H. Biltz) **134**, 321.
3-Methyl - 7 - acetyl-harnsäure (H. Biltz u. H. Pardon) **134**, 319.
2-Methyl-5-amino-pyridin u. seine Derivate (Roderich Graf) **133**, 19.
2-Methyl-5-amino-pyridin-dichlorhydrat (Roderich Graf) **133**, 29.
Methyl-1-amino-5-tetrazol (R. Stollé) **134**, 285.
Methyl - amyläther - Borfluorid (H. Meerwein u. H. Maier-Hüser) **134**, 66.
Methyl-1-benzalamino-5-tetrazol (R. Stollé) **134**, 286.
d-Menthylbenzoat (O. Zeitschel u. R. Eck) **133**, 368.
2-Methyl-5-benzoyl - amino - pyridin (Roderich Graf) **133**, 30.
2 - Methyl - 5 - brom-pyridin (Roderich Graf) **133**, 33.
2-Methyl-5-carbäthoxy-amino-pyridin (Roderich Graf) **133**, 27.
2 - Methyl - 5 - chlorpyridin (Roderich Graf) **133**, 30.
o-Methyl-Cyclopentyl - carbonsäureamid (Otto Neunhoeffer) **133**, 99.
2-Methyl - dihydronaphtho - pyrazol (K. v. Auwers u. Chr. Wiegand) **134**, 85.
1-Methyl - dihydronaphtho - pyrazol-3-carbonsäure (K. v. Auwers u. F. Enbergs) **134**, 102.
1-Methyl - dihydronaphtho - pyrazol-3-carbonsäure - methylester (K. v. Auwers u. F. Enbergs) **134**, 102.
1-(3,4-Methylendioxyphenyl)-1-phenylamino-2,3-diphenyl-3-oxo-propan (W. Dilthey u. H. Steinborn) **133**, 251.
Methyl - eugenol (V. Bruckner u. T. Széki) **134**, 108.
3-Methylgallussäure (Untersuchgg. über die —) (F. Mauthner) **133**, 120.
3-Methylgallussäure-methylester (F. Mauthner) **133**, 125.

Methylheptenon (O. Zeitschel u. H. Schmidt) **133**, 371.
Methyl-isoeugenol (V. Bruckner u. T. Széki) **134**, 108.
Methylisopropenylcyclohexanol (O. Zeitschel u. H. Schmidt) **133**, 370.
2-Methyl-5-jod-pyridin (Roderich Graf) **133**, 34.
2-Methyl-5-jod-pyridin-jodhydrat (Roderich Graf) **133**, 34.
Methyl-keten-acetal (H. Scheibler u. Mitarb.) **133**, 137.
Methyl-1-mercapto-5-tetrazol (R. Stollé) **133**, 60.
6-Methyl-nicotinsäure-amid (Roderich Graf) **133**, 23.
6-Methyl-nicotinsäure-anilid (Roderich Graf) **133**, 26.
6-Methyl-nicotinsäure-äthylester (Roderich Graf) **133**, 23.
6-Methyl-nicotinsäure-azid (Roderich Graf) **133**, 25.
6-Methyl-nicotinsäure-hydrazid (Roderich Graf) **133**, 24.
6-Methyl-nicotinsäure-methylester (Roderich Graf) **133**, 22.
Methyl-1-nitrosamino-5-tetrazol (R. Stollé) **134**, 286.
Methyl-2-oxy-4-chinolin-aldehyd-3 (B. Bobrański) **134**, 141.
2-Methyl-5-oxy-pyridin (Roderich Graf) **133**, 35.
1-Methyl-3-phenyl-benzal-barbitursäure (B. Hepner u. Mitarb.) **134**, 251.
o-Methyl-phenyl-cyclopentan (Otto Neunhoeffer) **131**, 99.
Methyl-o-phenylen-phosphit (L. Anschütz u. H. Walbrecht) **133**, 78.
1-Methyl-3-phenyl-5-formylamino-barbitursäure (B. Hepner) **134**, 252.
N,N'-Methyl-phenyl-C-isopropyl-hydantoin (B. Hepner) **134**, 254.
3-Methyl-5-phenyl-isoxazol (K. v. Auwers u. H. Brink) **133**, 159, 168.
1-Methyl-3-phenyl-5-phenylhydrazon-alloxan (B. Hepner) **134**, 252.
1-Methyl-3-phenyl-violursäure (B. Hepner) **134**, 252.
N-[6-Methyl-(3-pyridoyl)]-6-methyl-3-amino-pyridin (Roderich Graf) **133**, 27.
Methyl-vinyl-pyrazolin (E. Müller u. O. Roser) **133**, 298.
Methyl-vinyl-pyrazolin-chlorplatinat (E. Müller u. O. Roser) **133**, 298.
Methyl-vinyl-pyrazolin-pikrat (E. Müller u. O. Roser) **133**, 298.
Mono-p-chlorphenyl-thioharnstoff (R. Stollé) **134**, 298.
Monomethylgallaceto-phenon (F. Mauthner) **133**, 126.

α-(β)-Naphthyl-1-amino-5-tetrazol (R. Stollé) **134**, 307, 308.
β-Naphthyl-1-mercapto-5-tetrazol (R. Stollé) **133**, 64.
Natrium-oxy-äthoxy-methylen (H. Scheibler u. Mitarb.) **133**, 132, 134.
l-Neomenthol (O. Zeitschel u. R. Eck) **133**, 367.
l-Neomenthylacetat (O. Zeitschel u. R. Eck) **133**, 367.
Neral (O. Zeitschel u. H. Schmidt) **133**, 371.
Nitrierung des p-Isobutyl-phenols (O. H. Schaaf) **133**, 173.
o-Nitrobenzoesäureester (F. Adikkes u. Mitarb.) **133**, 314.
Nitrocyclohexylbenzol (Otto Neunhoeffer) **133**, 97.
Nitro-5-oxy-6-chinolin (B. Bobrański) **134**, 152.
p-Nitrophenylcyclohexan (Otto Neunhoeffer) **133**, 95.
Nitrosyl-äthyl-mercaptid (H. Rheinboldt u. Fr. Mott) **133**, 330.

Oberflächenspannung, relative — neue Methode zur Bestimmung der — (A. Müller) **134**, 158.
Ortho-Camphersäure-methylester (Umformung in allo-Camphersäure-methylester) (J. Bredt) **133**, 89.
Oxalmethan-tricarbonsäure-tetraäthylester (F. Adickes u. Mitarb.) **133**, 322.
Oxomalonsäure-diäthylester (F. Adickes u. Mitarb.) **133**, 326.
Oxo-2-[oxa-1-aza-8-hexahydro-1,2,5,6,7,8-phenanthren (B. Bobrański) **134**, 156.
Oxo-2-[oxa-1-aza-8-phenanthren-dihydrid-1,2] (B. Bobrański) **134**, 153, 155.

Oxo-2-[oxa-1-aza-8-phenanthren-dihydrid-1,2-Jodomethylat (B. Bobrański) **134**, 157.
Oxy-8-chinolin (B. Bobrański) **134**, 141.
Oxy-6-chinolin-aldehyd-5 (B. Bobrański) **134**, 141, 146.
Oxy-6-chinolinaldehyd-5-aldazin (B. Bobrański) **134**, 148.
Oxy-6-chinolinaldehyd-5-anil (B. Bobrański) **134**, 148.
Oxy-6-chinolinaldehyd-5-oxim (B. Bobrański) **134**, 148.
Oxy-6-chinolinaldehyd-5-phenylhydrazon (B. Bobrański) **134**, 147.
Oxy-6-chinolinaldehyd-5-phenylhydrazon-chlorhydrat (B. Bobrański) **134**, 147.
Oxy-6-chinolin-carbonsäure-5 (B. Bobrański) **134**, 151.
Oxy-6-chinolin-carbonsäure-5-amid (B. Bobrański) **134**, 150.
Oxydihydrofuran (J. Salkind u. V. Teterin) **133**, 200.
p-Oxyisopropylbenzoesäure (O. Zeitschel u. H. Schmidt) **133**, 372.
Oxylepiden (J. Salkind u. V. Teterin) **133**, 200.
Oxymethylen-α-tetralon (K. v. Auwers u. Chr. Wiegand) **134**, 83, 89.
Oxymethylentetralonanilid (K. v. Auwers u. Chr. Wiegand) **134**, 91.
Oxymethylentetralon-Benzoylhydrazon (K. v. Auwers u. Chr. Wiegand) **134**, 92.
Oxymethylentetralon-methylanilid (K. v. Auwers u. Chr. Wiegand) **134**, 91.
Oxymethylentetralon-o-Nitrobenzoyl-hydrazon (K. v. Auwers u. Chr. Wiegand) **134**, 92.
Oxymethylentetralon-semicarbazon (K. v. Auwers u. Chr. Wiegand) **134**, 92.
o-Oxyphenyl-o-phenylen-phosphit (L. Anschütz u. H. Walbrecht) **133**, 70.

Pentachlorbutan (E. Müller u. C. Hönn) **133**, 290.
1,2,3,4,5-Pentaphenylpentandion (W. Dilthey u. H. Steinborn) **133**, 232.
Perhydroreten (H. Berger) **133**, 333.
Phenanthrencarbonsäure (H. Berger) **133**, 337.
Phenetol-Borfluorid (H. Meerwein u. H. Maier-Hüser) **134**, 67.
Phenoxyl-phosphor-dichlorid und Brenzcatechin (Reaktion zwischen —) (L. Anschütz u. H. Walbrecht) **133**, 75.
Phenyl-acetaldehyd (K. v. Auwers u. H. Brink) **133**, 162.
Phenylacetyl-acetylamin (K. v. Auwers u. H. Brink) **133**, 159, 170.
Phenyl-1-allylamino-5-tetrazol (R. Stollé) **134**, 298.
2-Phenyl-4′(-4)-amino-chinolin (Hans John) **133**, 13, 350.
Phenyl-1-amino-5-tetrazol (R. Stollé) **134**, 288.
β-Phenyl-β-äthoxy-propionsäureester (F. Adickes u. Mitarb.) **133**, 324.
2-Phenyl-4-äthylamino-chinolin (H. John) **133**, 350.
Phenyl-1-azido-5-tetrazol (R. Stollé) **134**, 297.
Phenyl-1-benzolazo-5-tetrazol (R. Stollé) **134**, 297.
Phenylbenzoylcyanamid (R. Stollé) **134**, 309.
Phenyl-1-benzylidenamino-5-tetrazol (R. Stollé) **134**, 289.
Phenyl-1-benzylidenhydrazino-5-tetrazol (R. Stollé) **134**, 290.
Phenyl-1-brom-5-tetrazol (R. Stollé) **134**, 295.
2-Phenyl-chinolin-4′-carbonsäure (Hanns John) **133**, 13, 177.
2-Phenyl-chinolin-4′-carbonsäureamid (Hanns John) **133**, 15.
2-Phenyl-chinolin-4′-carbonsäureäthanolamid (Hanns John) **133**, 16.
2-Phenyl-chinolin-4′-carbonsäureäthylester (Hanns John) **133**, 14.
2-Phenyl-chinolin-4′-carbonsäure-β-chloräthylester (Hanns John) **133**, 14.
2-Phenyl-chinolin-4′-carbonsäurechlorid (Hanns John) **133**, 13.
2-Phenyl-chinolin-4′-carbonsäurediäthylamid (Hanns John) **133**, 15.
2-Phenyl-chinolin-4′-carbonsäurehydrazid (Hanns John) **133**, 17.

2-Phenyl-chinolin-4′-carbonsäure-n-(i-)propylester (Hanns John) **133**, 14, 15.
4-(2-Phenyl-chinolyl)-1-amino-4-oxy-5-benzoesäure (Hanns John) **133**, 353.
Phenyl-1-chlor-5-tetrazol (R. Stollé) **134**, 294.
Phenylcyclohexan (Otto Neunhoeffer) **133**, 95, 105, 107.
Phenylcyclopentylmethan (Otto Neunhoeffer) **133**, 99.
Phenyl-1-dibenzylamino-5-tetrazol (R. Stollé) **134**, 290.
1-Phenyl-dihydronaphtho-pyrazol (K. v. Auwers u. Chr. Wiegand) **134**, 85.
1-Phenyl-dihydronaphtho-pyrazol-3-carbonsäure-äthylester (K. v. Auwers u. F. Enbergs) **134**, 104.
2-Phenyl 4-dimethyl-(p)-phenylendiamino-chinolin (H. John) **133**, 352.
o Phenylen-phosphit (L. Anschütz u. H. Walbrecht) **133**, 75.
Phenylessigsäure (K. v. Auwers u. H. Brink) **133**, 172.
Phenylglyoxylsäure-äthylester (F. Adickes u. Mitarb.) **133**, 324.
Phenyl-1-hydrazino-5-tetrazol (R. Stollé) **134**, 296.
Phenyl-1-isopropylidenhydrazino-5-tetrazol (R. Stollé) **134**, 296.
Phenyl-isoxazol (K. v. Auwers u. H. Brink) **133**, 157.
5-Phenyl-isoxazol-3-carbonsäure (K. v. Auwers u. H. Brink) **133**, 155, 162.
Phenyl-1-mercapto-5-tetrazol (R. Stollé) **133**, 61.
N,N′-Phenyl-methyl-5-brombarbitursäure (B. Hepner) **134**, 253.
Phenyl-methyl-harnstoff, Darstellung (B. Hepner) **134**, 256.
Phenyl-1-nitrosamino-5-tetrazol (R. Stollé) **134**, 290.
α-Phenyl-o-nitro-zimtsäure (H. Berger) **133**, 337.
2-Phenyl-3-oxy-6-brom-chinolin-4-carbonsäure (H. John) **133**, 262.
2-Phenyl-3-oxy-4′-brom-6-jod-chinolin-4-carbonsäure (H. John) **133**, 270.
2-Phenyl-3-oxy-chinolin-4-carbonsäure (H. John) **133**, 261.
2-Phenyl-3-oxy-6-chlor-chinolin-4-carbonsäure (H. John) **133**, 262.
2-Phenyl-3-oxy-4′-chlor-6-jod-chinolin-4-carbonsäure (H. John) **133**, 269.
2-Phenyl-3-oxy-4′,6-dibrom-chinolin-4-carbonsäure (H. John) **133**, 269.
2-Phenyl-3-oxy-4′,6-dichlor-chinolin-4-carbonsäure (H. John) **133**, 268.
2-Phenyl-3-oxy-4′,6-dijod-chinolin-4-carbonsäure (H. John) **133**, 269.
2-Phenyl-3-oxy-4′6-(6,8-)dimethyl-chinolin-4-carbonsäure (H. John) **133**, 264, 270.
2-Phenyl-3-oxy-6-jod-chinolin-4-carbonsäure (H. John) **133**, 263.
2-Phenyl-3-oxy-6-methyl-chinolin-4-carbonsäure (H. John) **133**, 263.
2-Phenyl-3-oxy-2′,4′,6′,6,8-pentamethyl-chinolin-4-carbonsäure (H. John) **133**, 272.
2-Phenyl-3-oxy-4′,6,8-tribrom-chinolin-4-carbonsäure (H. John) **133**, 271.
Phenyl-1-oxy-5-tetrazol (R. Stollé) **134**, 290.
2-Phenyl-3-oxy-2′,4′,6′-trimethyl-chinolin-4-carbonsäure (H. John) **133**, 268.
2-Phenyl-4-(p)-phenetidino-chinolin (H. John) **133**, 351.
Phenyl-o-phenylen-phosphit (L. Anschütz u. H. Walbrecht) **133**, 74.
Phenyl-o-phenylen-thiophosphat (L. Anschütz u. H. Walbrecht) **133**, 80.
Phenyl-1-phenylhydrazino-5-tetrazol (R. Stollé) **134**, 297.
[Phenyl][Phenyl-1-tetrazolyl 5]-triazen (R. Stollé) **134**, 291.
5-Phenyl-3-[β-phenyl-vinyl]-isoxazolin (K. v. Auwers u. H. Brink) **133**, 162.
1-Phenyl-1-piperidino-2-acetyl-3-oxo-butan (W. Dilthey u. H. Steinborn) **133**, 253.
1-Phenyl-1-piperidino-2-benzoyl-3-oxo-butan (W. Dilthey u. H. Steinborn) **133**, 253.
Phenylpropiolaldehyd (K. v. Auwers u. H. Brink) **133**, 157.

2-Phenyl-2′-i-propyl-4′-oxy-5′,4-dimethyl-chinolin (H. John u. E. Andraschko) **133**, 118.
2-Phenyl-2′-i-propyl-4′-oxy-5′-methyl-6-bromchinolin-4-carbonsäure (H. John u. E. Andraschko) **133**, 117.
2-Phenyl-2′-i-propyl-4′-oxy-5′-methyl-chinolin (H. John u. E. Andraschko) **133**, 116.
2-Phenyl-2′-i-propyl-4′-oxy-5′-methyl-chinolin-4-carbonsäure (H. John u. E. Andraschko) **133**, 114.
2-Phenyl-2′-i-propyl-4′-oxy-5′-methyl-chinolin-4-carbonsäure-methylester (H. John u. E. Andraschko) **133**, 116.
5-Phenylpyrazol-3-carbonsäure-äthylester (K. v. Auwers u. Chr. Wiegand) **134**, 90.
3-Phenyl-5-styryl-isoxazol (K. v. Auwers u. H. Brink) **133**, 156, 163.
3-Phenyl-5-styryl-isoxazolin (K. v. Auwers u. H. Brink) **133**, 156.
Phenyl-1-tetrazol (R. Stollé) **134**, 291.
3-[β-Phenyl-vinyl]-5-phenyl-isoxazolin (K. v. Auwers u. H. Brink) **133**, 156.
Phthalonsäure-diäthylester (F. Adickes u. Mitarb.) **133**, 324.
l-Pinen (V. Bruckner u. T. Széki) **134**, 112.
Pinocarveol (O. Zeitschel u. H. Schmidt) **133**, 373.
Piperidinobenzalacetylaceton (W. Dilthey u. H. Steinborn) **133**, 226.
Piperidinobenzalbenzoylaceton (W. Dilthey u. H. Steinborn) **133**, 239.
Piperidinobenzaldesoxybenzoin (W. Dilthey u. H. Steinborn) **133**, 225.
Piperidinochalkon (W. Dilthey u. H. Steinborn) **133**, 231.
1-Piperidino-2,3-diphenyl-3-oxopropan (W. Dilthey u. H. Steinborn) **133**, 252.
Piperidinoformaldesoxybenzoin (W. Dilthey u. H. Steinborn) **133**, 226.
Piperidinopiperonaldesoxybenzoin (W. Dilthey u. H. Steinborn) **133**, 226.
Piperidinoanisaldesoxybenzoin (W. Dilthey u. H. Steinborn) **133**, 225.
1-(α-1-Piperidyl-(o)-chlorbenzyl)-2-naphthol (W. Dilthey u. H. Steinborn) **133**, 256.
1-(α-1-Piperidyl-3,4-dioxymethylenbenzyl)-2-naphthol (W. Dilthey u. H. Steinborn) **133**, 255.
1-(α-1-Piperidyl-(p)-methoxybenzyl)-2-naphthol (W. Dilthey u. H. Steinborn) **133**, 255.
Piperitol (O. Zeitschel u. H. Schmidt) **133**, 373.
Piperiton (O. Zeitschel u. H. Schmidt) **133**, 373.
Piperonaldesoxybenzoin (W. Dilthey u. H. Steinborn) **133**, 226.
n-Propyl-o-phenylen-phosphit (L. Anschütz u. H. Walbrecht) **133**, 79.
Pulegon (O. Zeitschel u. H. Schmidt) **133**, 373.
Pyrazol-carbonamid (K. v. Auwers u. Chr. Wiegand) **134**, 83.
Pyroboracetat (H. Meerwein u. H. Maier-Hüser) **134**, 55.

Reaktionsfähigkeit positiver H-Atome (VII). (W. Dilthey und H. Steinborn) **133**, 219.
Reten (H. Berger) **133**, 335.
Retenchinon (H. Berger) **133**, 334.
Retenchinoxalin (H. Berger) **133**, 336.
Retendiphendiol (H. Berger) **133**, 334.
Retendiphensäure (H. Berger) **133**, 334.
Réunion-Geraniumöl (O. Zeitschel u. R. Eck) **133**, 365.
Ringverengerung, Theorie der (F. Schenck) **134**, 215.
Rosenmundsche Aldehydsynthese in der Pyridinreihe (R. Graf) **134**, 177.

Schwefel-Bindung in der Asche bei der Verbrennung von Kohle unter dem Einfluß saurer oder basischer Aschebestandteile (F. Foerster u. A. Landgraf) **134**, 1.

Sek. Di-(4, 6-dichlor-picolinsäure)-hydrazid (Roderich Graf) **133**, 40.
Sek.-Di-(6-methyl-nicotinsäure)-hydrazid (Roderich Graf) **133**, 25.
Silicatphosphore (Alfons Schloemer) **133**, 57.
Stärke (Alfred Eckert u. Adolf Marzin) **133**, 110.
3-Styryl-5-phenyl-isoxazol (K. v. Auwers u. H. Brink) **133**, 163.
Symm.-Di-[2-methyl-(5-pyridoyl)]-harnstoff (Roderich Graf) **133**, 27.
Synthese 2-phenylierter-3-Oxy-chinolin-4-carbonsäuren (Hanns John) **133**, 259.
Synthese u. Nitrierung des Phenylcyclohexans. (Otto Neunhoeffer) **133**, 95.

Terpene (O. Zeitschel und H. Schmidt) **133**, 371.
Terpinen (V. Bruckner und T. Széki) **134**, 112.
Tertiär-butyl-3, 5-dinitro-thiobenzoat (H. Rheinboldt u. Mitarb.) **134**, 275.
Tertiär-butyl-methylsulfon (H. Rheinboldt u. Mitarb-) **134**, 280.
Tertiär-butyl-sulfinsäure(H Rheinboldt u. Mitarb.) **134**, 279.
Tertiär-butyl-sulfonsäure(H.Rheinboldt u. Mitarb.) **134**, 277.
Tertiär-butylsulfonsäure-äthylester (H. Rheinboldt u. Mitarb.) **134**, 279.
Tertiär-butyl-sulfonsäure-methylester (H. Rheinboldt u. Mitarb.) **134**, 278.
Tertiär-butyl-thioacetat (H. Rheinboldt u. Mitarb.) **134**, 274.
Tertiär-butyl-thiobenzoat(H.Rheinboldt u. Mitarb.) **134**, 274.
Tertiär-butyl-thionitrit (H. Rheinboldt u. Mitarb.) **134**, 276.
Tetraäthoxy-äthylen (H. Scheibler u. Mitarb.) **133**, 133, 146.
5, 5-Tetra-brom-dipropyl-1-methyl-3-phenyl-barbitursäure (B. Hepner) **134**, 255.
1, 1, 1, 2-(1, 1, 2, 2-)Tetrachloräthan (E. Müller u. C. Hönn) **133**, 289.
α-Tetrahydronaphthalin-keton (H. John) **133**, 178.
Tetrahydroreten. (H. Berger) **133**, 333.
1-Tetrajodäthylen-1-Dioxan (H. Rheinboldt und A. Luyken) **133**, 284.
1-Tetrajodpyrrol-1-Dioxan (H. Rheinboldt und A. Luyken **133**, 288.
α-Tetralonoxalester (K. v. Auwers u. F. Enbergs) **134**, 100.
α-Tetralon-oxalester-Benzoylhydrazon (K. v. Auwers und F. Enbergs) **134**, 105.
Tetramethylbutendiol (J. Salkind u. V. Teterin) **133**, 195.
2, 2, 5, 5-Tetramethyl-2, 5-dihydrofuran (J. Salkind u. V. Teterin) **133**, 195.
Tetranitro-p-isobutyl-phenol (O. H. Schaaf) **133**, 174.
2, 3, 5, 5-Tetraphenyl-2-äthoxy-2, 5-Dihydrofuran (J. Salkind und V. Teterin) **133**, 199.
2, 3, 5, 5-Tetraphenyl-4-brom-2, 3-dioxy-tetrahydrofuran (J. Salkind u. V. Teterin) **133**, 203.
α-Tetraphenylbuten-diol (J. Salkind u. V. Teterin) **133**, 195, 205.
2, 2, 5, 5-Tetraphenyl-dihydrofuran (J. Salkind und V. Teterin) **133**, 196. 200.
2, 2, 5, 5-Tetraphenyl-2, 3-dioxy-4-brom-tetrahydrofuran (J. Salkind u. V. Teterin) **133**, 216.
2, 3, 5, 5-Tetraphenyl-2, 3-dioxy-4-keto-tetrahydrofuran (J. Salkind u. V. Teterin) **133**, 201, 203, 214.
2, 3, 4, 5-Tetraphenyl-furan (J. Salkind u. V. Teterin) **133**, 200, 208.
1, 1, 3, 4-Tetraphenyl-1-oxy-2-buten-4-on-hydrazon (J. Salkind u. V. Teterin) **133**, 214.
1, 1, 3, 4-Tetraphenyl-1-oxy-2-buten-4-on-oxim (J. Salkind u. V. Teterin) **133**, 213.
1, 1, 3, 4-Tetraphenyl-1-oxy-2-buten-4-on-semicarbazon (J. Salkind u. V. Teterin) **133**, 213.
2, 3, 5, 5-Tetraphenyl-2-oxy-2, 5-dihydrofuran (J. Salkind und V. Teterin) **133**, 212.
2, 3, 5, 5-Tetraphenyl-2-oxy-2,5-dihydrofuran-äthyläther (J. Salkind u. V. Teterin) **133**, 210.

2, 3, 5, 5-Tetraphenyl-2-oxy-2, 5-dihydrofuran-methyläther (J. Salkind u. V. Teterin) **134**, 210.
Tetraphenylpentandion (W. Dilthey u. H. Steinborn) **133**, 231.
2, 3, 5, 5-Tetraphenyl-2, 3, 4-tribromtetrahydro-furan (J. Salkind u. V. Teterin) **133**, 203, 207.
2, 3, 5, 5-Tetraphenyl-2, 3, 4-tribromtetrahydro-furan-dibromid (J. Salkind u. V. Teterin) **133**, 205.
2, 3, 5, 5-Tetraphenyl-2, 3, 4-trioxytetrahydrofuran (J. Salkind u. V. Teterin) **133**, 203, 217.
Tetrazolabkömmlinge (R. Stollé) **134**, 282.
4, 5, 6-Trichlor-picolinsäure (Roderich Graf) **133**, 36, 46.
4, 5, 6-Trichlor-picolinsäure-amid (Roderich Graf) **133**, 47.
4, 5, 6-Trichlor-picolinsäure-methylester (Roderich Graf) **133**, 45.
4, 5, 6-Trichlor-picolinsäure-phenylester (Roderich Graf) **133**, 48.
2, 4, 6-Trichlor-pyridin (Roderich Graf) **133**, 44.
Triäthoxyessigsäure-äthylester (F. Adickes u. Mitarb.) **133**, 317.
1-Trijodmethan 1-Dioxan (H. Rheinboldt u. A. Luyken) **133**, 284.
Trimesinsäureäthylester (F. Adickes u. Mitarb.) **133**, 311.
3, 4, 5-Trimethoxy-benzaldehyd — zur Gewinnung von — (K. H. Slotta) **133**, 129.
1, 3, 9-Trimethyl-7-acetyl-harnsäure (H. Biltz) **134**, 318, 322, 329, 334.
Trimethyl-brenztraubensäure-äthylester (F. Adickes u. Mitarb.) **133**, 327.
Trimethyl-essigsäureäthylester (F. Adickes u. Mitarb.) **133**, 311.
Trimethyl-gallus-aldehyd (K. H. Slotta) **133**, 129.
Trimethyl-gallussäure-chlorid (K. H. Slotta) **133**, 129.
Trimethyl-harnsäure (H. Biltz) 134, 323, 334.
2, 3, 2′-Trimethyl-4′-isopropyldiphenyl (H. Berger) **133**, 334.
Trioxyterpan (O. Zeitschel u. H. Schmidt) **133**, 372.
Triphenyl-essigsäureäthylester (F. Adickes u. Mitarb.) **133**, 311.
1, 3, 3-Triphenyl-3-oxy-propandion (J. Salkind u. V. Teterin) 133, 201, 215.
1, 2, 3-Triphenyl-1-piperidino-3-oxopropan (W. Dilthey u. H. Steinborn) **133**, 251.
o-Tolyl-1-mercapto-5-tetrazol (R. Stollé) **133**, 63.
o-(m-, p)-Tolyl-o-phenylen-phosphit (L. Anschütz und H. Walbrecht) **133**, 77.
o-(p-)Tolyl-o-phenylen-thiosulfat (L. Anschütz u. H. Walbrecht) **133**, 80.

Vanillal-6-methyl-nicotinsäurehydrazid (Roderich Graf) 133, 24.
5-Vinyl-pyrazolin (E. Müller und O. Roser) **133**, 296.
Vinylpyrazolin-chlorplatinat (E. Müller u. O. Roser) **133**, 297.
Vinylpyrazolin-pikrat (E. Müller u. O. Roser) **133**, 297.

m-**X**ylyl-1-amino-5-tetrazol (R. Stollé) **134**, 306.
m-Xylyl-1-mercapto-5-tetrazol (R. Stollé) **133**, 63.

Zimtsäure-äthylester (F. Adickes u. Mitarb.) **133**, 323.
Zimtsäure-methylamid (K. v. Auwers u. H. Brink) **133**, 159.

Formelregister

C_2-Gruppe

$C_2H_2Cl_4$ 1,1,1,2-(1,1,2,2-)Tetrachloräthan (E. Müller u. C. Hönn) **133**, 289.

$C_2H_5N_5$ Methyl-1-amino-5-tetrazol (R. Stollé) **134**, 285.

— 2 III —

$C_2H_4ON_6$ Methyl-1-nitrosamino-5-tetrazol (R. Stollé) **134**, 287.

— 2 IV —

$C_2H_3OBCl_4$ Acetylchlorid - Bortrichlorid (H. Meerwein u. H. Maier-Hüser) **134**, 68.

$C_2H_3OSbCl_6$ Acetylchlorid–Antimonpentachlorid (H. Meerwein u. H. Maier-Hüser) **134**, 68.

— 2 V —

$C_2H_3OClBF_3$ Acetylchlorid - Borfluorid (H. Meerwein und H. Maier-Hüser) **134**, 67.

C_4-Gruppe

$C_4H_5Cl_5$ Pentachlorbutan (E. Müller u. C. Hönn) **133**, 290.

$C_4H_6N_{10}$ Dimethyl-1,1′-azo-5,5′-tetrazol (R. Stollé) **134**, 287.

$C_4H_8N_{10}\cdot H_2O$ Dimethyl-1,1′-hydrazo-5,5′-tetrazol (R. Stollé) **134**, 288.

$C_4H_{10}S$ Butylmercaptan (H. Rheinboldt u. Mitarb.) **134**, 268.

$C_4H_{14}S$ Butyl-äthyl-sulfid, tert. (H. Rheinboldt u. Mitarb.) **134**, 272.

— 4 III —

$C_4H_6N_4S$ Allyl-1-mercapto-5-tetrazol (R. Stollé) **133**, 60.

$C_4H_7ON_5$ Methyl-1-acetylamino-5-tetrazol (R. Stollé) **134**, 286.

C_4H_9SAg Butylsilbermercaptid (H. Rheinboldt u. Mitarb.) **134**, 270.

$C_4H_{10}O_2S$ Tertiär-butyl-sulfinsäure (H. Rheinboldt u. Mitarb.) **134**, 279.

$C_4H_{10}O_3S$ Tertiär-butyl-sulfonsäure (H. Rheinboldt u. Mitarb.) **134**, 277.

— 4 IV —

$C_4H_4O_3BF_3$ Bernsteinsäureanhydrid–Borfluorid (H. Meerwein u. H. Maier-Hüser) **134**, 67.

$C_4H_6N_8S_2Hg$ Quecksilbersalz des Methyl-1-mercapto-5-tetrazols (R. Stollé) **133**, 60.

$C_4H_8O_2Sb_2Cl_{10}$ Dioxan-Antimonpentachlorid (H. Meerwein u. H. Maier-Hüser) **134**, 67.

C_4H_9ONS Tertiär-butyl-thionitrit (H. Rheinboldt u. Mitarb.) **134**, 276.

$C_4H_{10}OSbCl_5$ Diäthyläther - Antimonpentachlorid (H. Meerwein u. H. Maier-Hüser) **134**, 67.

C_5-Gruppe

$C_5H_8N_2$ 5-Vinyl-pyrazolin (E. Müller u. O. Roser) **133**, 296.
$C_5H_{12}S$ Butyl-methyl-sulfid, tert. (H. Rheinboldt u. Mitarb.) **134**, 272.

— 5 III —

$C_5H_2NCl_3$ 2,4,6-Trichlor-pyridin (Roderich Graf) **133**, 44.
$C_5H_3NCl_2$ 2,3-Dichlor-pyridin (Roderich Graf) **134**, 184.
$C_5H_4N_2Cl_2$ 4,6-Dichlor-2-amino-pyridin (Roderich Graf) **133**, 42.
$C_5H_9O_2J_3$ 1-Trijodmethan-1-Dioxan (H. Rheinboldt u. A. Luyken) **133**, 284.
$C_5H_{12}O_2S$ Tertiär-butyl-methylsulfon (H. Rheinboldt u. Mitarb.) **134**, 280.
$C_5H_{12}O_3S$ Tertiär-butylsulfonsäure-methylester (H. Rheinboldt u. Mitarb.) **134**, 278.

— 5 IV —

$C_5H_3ONCl_2$ 4,6-Dichlor-2-oxy-pyridin (Roderich Graf) **133**, 43.
$C_5H_4N_2ClJ$ 6-Jod-4-chlor-2-amino-pyridin (Roderich Graf) **133**, 43.

C_6-Gruppe

$C_6H_8N_2$ 2-Methyl 5-amino-pyridin (Roderich Graf) **133**, 28.
$C_6H_{10}N_2$ Methyl-vinyl-pyrazolin (E. Müller u. O. Roser) **133**, 298.
$C_6H_{10}N_4$ 5,5′-Bipyrazolin (E. Müller u. O. Roser) **133**, 299.
$C_6H_{10}O_6$ 2,2′-Dioxyadipinsäure (E. Müller u. O. Roser) **133**, 302.

— 6 III —

C_6H_6NCl 2-Methyl-5-chlor-pyridin (Roderich Graf) **133**, 30.
C_6H_6NBr 2-Methyl-5-brom-pyridin (Roderich Graf) **133**, 33.
C_6H_6NJ 2-Methyl-5-jod-pyridin (Roderich Graf) **133**, 34.
C_6H_7ON 2-Methyl-5-oxy-pyridin (Roderich Graf) **133**, 35.
$C_6H_7NJ_2$ 2-Methyl-5-jod-pyridin-jodhydrat (Roderich Graf) **133**, 34.
$C_6H_8O_2J_2$ 1-Dijodacetylen-1-Dioxan (H. Rheinboldt u. A. Luyken) **133**, 287.
$C_6H_8O_2J_4$ 1-Tetra-jodäthylen-1-Dioxan (H. Rheinboldt u. A Luyken) **133**, 286.
$C_6H_{10}N_2Cl_2$ 2-Methyl-5-amino-pyridin-dichlorhydrat (Roderich Graf) **133**, 29.
$C_6H_{12}OS$ Tertiär-butyl-thioacetat (H. Rheinboldt u. Mitarb.) **134**, 274.
$C_6H_{14}O_3S$ Tertiär-butylsulfonsäure-äthylester (H. Rheinboldt u. Mitarbeiter) **134**, 279.

— 6 IV —

$C_6H_2O_2NCl_3$ 4,5,6-Trichlor-picolinsäure (Roderich Graf) **133**, 46.
$C_6H_3ONCl_2$ 5-Chlor-pyridin-2-carbonsäure-chlorid (Roderich Graf) **133**, 32.
5,6-(2,6-), (4,6-) Dichlorpyridin-3-, (4-), (2-) aldehyd (Roderich Graf) **134**, 181, 183, 186.
$C_6H_3ON_2Cl_3$ 4,5,6-Trichlor-picolinsäure-amid (Roderich Graf) **133**, 47.
$C_6H_3O_2NCl_2$ 4,5-Dichlorpicolinsäure (Roderich Graf) **133**, 49.
$C_6H_3O_3NCl_2 . H_2O$ 4,5-Dichlor-6-oxy-picolinsäure (Roderich Graf) **133**, 49.
$C_6H_4O_2NCl$ 3-Chlorpicolinsäure (Roderich Graf) **133**, 49.
5-Chlor-pyridin-2-carbonsäure (Roderich Graf) **133**, 31.

$C_6H_4O_2.NBr$ 5-Brom-pyridin-2-carbonsäure (Roderich Graf) **133**, 33.
$C_6H_4O_2NJ$ 5-Jod-pyridin-2-carbonsäure (Roderich Graf) **133**, 35.
$C_6H_4O_3NCl$ 4-Chlor-6-oxy-picolinsäure (Roderich Graf) **133**, 45.
$C_6H_5ONCl_2$ 4,6-(2,6-),(5,6-)Dichlor-pyridyl-2-(4-),(3-)carbinol (Roderich Graf) **134**, 182, 185, 186.
$C_6H_5ON_3Cl_2$ 4,6-Dichlor-picolinsäure-hydrazid (Roderich Graf) **133**, 41.
$C_6H_{14}OBF_3$ Methyl-amyläther-Borfluorid (H. Meerwein u. H. Maier-Hüser) **134**, 66.

— 6 V —

$C_6H_3O_2NClJ$ 4-Jod-5-chlor-picolinsäure (Roderich Graf) **133**, 48.

C_7-Gruppe

$C_7H_5N_7$ Phenyl-1-azido-5-tetrazol (R. Stollé) **134**, 297.
$C_7H_8N_6$ Phenyl-1-hydrazino-5-tetrazol (R. Stollé) **134**, 296.
p-Aminophenyl-1-amino-5-tetrazol (R. Stollé) **134**, 300.

— 7 III —

$C_7H_5N_4Cl$ Phenyl-1-chlor-5-tetrazol (R. Stollé) **134**, 294.
$C_7H_5N_4Br$ Phenyl-1-brom-5-tetrazol (R. Stollé) **134**, 295.
$C_7H_6N_4S$ Phenyl-1-mercapto-5-tetrazol (R. Stollé) **133**, 61.
$C_7H_6O_4N_4$ 7-Acetyl-harnsäure (H. Biltz) **134**, 331.
$C_7H_6N_5Cl$ m-(p-)Chlorphenyl-1-amino-5-tetrazol (R. Stollé) **134**, 299, 300.
$C_7H_7O_3P$ Methyl-o-phenylen-phosphit (L. Anschütz u. H. Walbrecht) **133**, 78.
$C_7H_8ON_2$ 6-Methyl-nicotinsäure-amid (Roderich Graf) **133**, 23.
$C_7H_9ON_3$ 6-Methyl-nicotinsäure-hydrazid (Roderich Graf) **133**, 24.
$C_7H_{13}ON$ Cyclopentylacetamid (O. Neunhoeffer) **133**, 107.

— 7 IV —

C_7H_5OSbCl Benzoylchlorid-Antimonpentachlorid (H. Meerwein u. H. Maier-Hüser) **134**, 69.
$C_7H_5N_4SNa$ Natriumsalz des Phenyl-1-mercapto-tetrazols (R. Stollé) **133**, 62.
$C_7H_6ON_2Cl_2$ 4,6-Dichlor-2-acetyl-amino-pyridin (Roderich Graf) **133**, 43.
$C_7H_6O_2NCl$ 5-Chlor-pyridin-2-carbonsäure-methylester (Roderich Graf) **133**, 32.
$C_7H_7N_2ClS$ Mono-p-chlorphenyl-thioharnstoff (R. Stollé) **134**, 299.
$C_7H_8O_2SbCl_5$ Dimethylpyron-Antimonpentachlorid (H. Meerwein u. H. Maier-Hüser) **134**, 67.
$C_7H_8OBF_3$ Anisol-Borfluorid (H. Meerwein u. H. Maier-Hüser) **134**, 66.

C_8-Gruppe

$C_8H_8O_4$ 4,5-Dioxy-3-methoxy-benzaldehyd (F. Mauthner) **133**, 124.
$C_8H_{14}N_4$ 3,3′-Dimethyl-5,5′-Bipyrazolin (E. Müller u. O. Roser) **133**, 301.
$C_8H_{16}O_4$ Diäthoxyessigester (H. Scheibler u. Mitarb.) **133**, 146.
$C_8H_{18}S$ Tertiär-butyl-sulfid (H. Rheinboldt u. Mitarb.) **134**, 274.
$C_8H_{18}S_2$ tert. Butyl-disulfid (H. Rheinboldt u. Fr. Mott) **133**, 329; **134**, 271.

— 8 III —

$C_8H_8O_4Na_2$ Natriumsalz der Bicyclopropan-dicarbonsäure (E. Müller u. O. Roser) **133**, 303.
$C_8H_8O_4N_4$ 3-(9-)Methyl-7-acetyl-harnsäure (H. Biltz) **134**, 319, 322.
$C_8H_9ON_5$ o-Methoxyphenyl-1-amino-5-tetrazol (R. Stollé) **134**, 300.
$C_8H_9O_3P$ Äthyl-o-phenylen-phosphit (L. Anschütz u. H. Walbrecht) **133**, 78.
$C_8H_9O_2N$ 6-Methyl-nicotinsäure-methylester (Roderich Graf) **133**, 22.
$C_8H_{10}ON_2$ 2-Methyl-5-acetyl-amino-pyridin (Roderich Graf) **133**, 29.
$C_8H_{10}O_3N_4$ 1,9-Dimethyl-2-methoxyl-6,8-dioxy-purin (H. Biltz) **134**, 323.
$C_8H_{13}O_4N_5$ 3,9-Dimethyl-4-methylamino-5-oxy-4,5-dihydroharnsäure (H. Biltz) **134**, 350.
$C_8H_{14}O_2N_8$ 5,5′-Bipyrazolin-3,3′-Dicarbonsäure-hydrazid (E. Müller u. O. Roser) **133**, 303.
$C_8H_{18}S_2Hg$ Butylquecksilbermercaptid (H. Rheinboldt u. Mitarb.) 134, 269.

— 8 IV —

$C_8H_8O_2N_2Cl_2$ 4,6-Dichlor-2-carbäthoxy-pyridin (Roderich Graf) **133**, 42.
$C_8H_9O_2NJ_4$ 1-Tetrajodpyrrol-1-Dioxan (H. Rheinboldt u. A. Luyken) **133**, 288.
$C_8H_{10}OBF_3$ Phenetol-Borfluorid (H. Meerwein u. H. Maier-Hüser) **134**, 67.

C_9-Gruppe

$C_9H_9N_5$ Methyl-1-benzalamino-5-tetrazol (R. Stollé) **134**, 286.
$C_9H_{10}O_5$ 3-Methylgallussäuremethylester (F. Mauthner) **133**, 125.
$C_9H_{11}N_5$ m-Xylyl-1-amino-5-tetrazol (R. Stollé) **134**, 306.

— 9 III —

$C_9H_6O_3N_2$ Nitro-5-oxy-6-chinolin (B. Bobrański) **134**, 152.
$C_9H_8O_5N_4$ 7-Acetyl-8-acetoxyl-xanthin (H. Biltz) **134**, 330.
$C_9H_9ON_7$ p-Äthoxyphenyl-1-azido-5-tetrazol (R. Stollé) **134**, 304.
$C_9H_{10}O_2N_6$ p-Äthoxyphenyl-1-nitrosamino-5-tetrazol (R. Stollé) **134**, 302.
$C_9H_{10}O_4N_4$ 1,3-(1,9-)Dimethyl-7-acetylharnsäure (H. Biltz) **134**, 320, 324.
1,7-Dimethyl-8-acetoxyl-xanthin (H. Biltz) **134**, 326.
$C_9H_{10}N_4S$ m-Xylyl-1-mercapto-5-tetrazol (R. Stollé) **133**, 63.
$C_9H_{11}ON_5$ p-Äthoxyphenyl-1-amino-5-tetrazol (R. Stollé) **134**, 301.
$C_9H_{11}O_2N$ 6-Methyl-nicotinsäure-äthylester (Roderich Graf) **133**, 23.
$C_9H_{11}O_3P$ n-Propyl-o-phenylen-phosphit (L. Anschütz u. H. Walbrecht) **133**, 79.
$C_9H_{12}O_2N_2$ 2-Methyl-5-carbäthoxy-aminopyridin (Roderich Graf) **133**, 27.
$C_9H_{12}ON_6$ p-Äthoxyphenyl-1-hydrazino-5-tetrazol (R. Stollé) **134**, 303.
$C_9H_{13}O_5N_5$ 3,9-Dimethyl-7-acetyl-4-amino-5-oxy-4,5-dihydroharnsäure (H. Biltz) **134**, 351.

— 9 IV —

$C_9H_{11}O_3SbCl_6$ Dimethylpyron-Acetylchlorid-Antimonpentachlorid (H. Meerwein u. H. Maier-Hüser) **134**, 70.
$C_9H_{11}O_5N_4Cl$ 3,9-Dimethyl-7-acetyl-4-chlor-5-oxy-dihydro-harnsäure (H. Biltz) **134**, 342.
$C_9H_9ON_4Cl$ p-Äthoxyphenyl-1-chlor-5-tetrazol (R. Stollé) **134**, 304.

C_{10}-Gruppe

$C_{10}H_{11}N_5$ Phenyl-1-allylamino-5-tetrazol (R. Stollé) **134**, 298.

$C_{10}H_{12}N_6$ Phenyl-1-isopropylidenhydrazino-5-tetrazol (R. Stollé) **134**, 296.

$C_{10}H_{14}N_2$ Camphersäure-dinitril (cis-, trans-) (J. Bredt u. M. de Souza) **133**, 84.

$C_{10}H_{22}N_2$ trans-bis-amino-methyl-Camphocean (J. Bredt u. M. de Souza) **133**, 86.

— 10 III —

$C_{10}H_6N_2O$ Cyan-5-oxy-6-chinolin (B. Bobrański) **134**, 149.

$C_{10}H_7O_2N$ Oxy-6-chinolin-aldehyd-5 (B. Bobrański) **134**, 146.

$C_{10}H_7O_2N_2$ Oxy-6-chinolinaldehyd-5-oxim (B. Bobrański) **134**, 148.

$C_{10}H_7O_3N$ Oxy-6-chinolin-carbonsäure-5 (B. Bobrański) **134**, 151.

$C_{10}H_8O_2N_2$ Oxy-6-chinolin-carbonsäure-5-amid (B. Bobrański) **134**, 150.

$C_{10}H_9OCl$ Benzal-α-chlor-aceton (K. v. Auwers u. H. Brink) **133**, 169.

$C_{10}H_9OBr$ Benzal-α-brom-aceton (K. v. Auwers u. H. Brink) **133**, 171.

$C_{10}H_{10}ONBr$ Benzal-α-brom-aceton-oxim (K. v. Auwers u. H. Brink) **133**, 171.

$C_{10}H_{10}O_5N_4$ 1-Methyl-7-acetyl-8-acetoxyl-xanthin (H. Biltz) **134**, 327.

$C_{10}H_{10}O_9N_4$ Tetranitro-p-isobutyl-phenol (O. H. Schaaf) **133**, 175.

$C_{10}H_{11}O_2N$ Phenyl-acetyl-amin (K. v. Auwers u. H. Brink) **133**, 170.

$C_{10}H_{12}O_4N_4$ 8-Acetoxyl-Kaffein (H. Biltz) **134**, 324.
1,3,9-Trimethyl-7-acetyl-harnsäure (H. Biltz u. H. Pardon) **134**, 318.
7-Methyl-7-acetoxyl-xanthin (H. Biltz) **134**, 324.
1,9-Dimethyl-7-acetyl-2-methoxyl-6,8-dioxy-purin (H. Biltz) **134**, 324.

$C_{10}H_{12}O_5N_2$ Dinitro-p-isobutyl-phenol (O. H. Schaaf) **133**, 174.

$C_{10}H_{13}O_3P$ n-Butyl-o-phenylen-phosphit (L. Anschütz u. H. Walbrecht) **133**, 79.

$C_{10}H_{14}O_6N_4$ 3,9 Dimethyl-7-acetyl-harnsäureglykol-methyl-halbäther (H. Biltz) **134**, 347.

$C_{10}H_{16}ON_2$ Campher-tert.-nitrilsäure-amid (J. Bredt) **133**, 88.

— 10 IV —

$C_{10}H_{13}O_5N_4Cl$ 3,9-Dimethyl-7-acetyl-4 chlor-5-methoxy-dihydro-harnsäure (H. Biltz) **134**, 346.

C_{11}-Gruppe

$C_{11}H_9N_5$ α-(β-)Naphthyl-1-amino-5-tetrazol (R. Stollé) **134**, 307, 308.

$C_{11}H_{10}O_2$ Oxymethylen-α-tetralon (K. v. Auwers u. Chr. Wiegand) **134**, 89.
Dihydronaphtho-pyrazol (K. v. Auwers u. Chr. Wiegand) **134**, 93.

$C_{11}H_{16}S$ Butyl-benzyl-thioäther (H. Rheinboldt u. Mitarb.) **134**, 273.

— 11 III —

$C_{11}H_9O_4N_3 + H_2O$ 1-Methyl-3-phenyl-violursäure (B. Hepner) **134**, 252.

$C_{11}H_{12}O_5N_4$ 1,3-Dimethyl-7-acetyl-8-acetoxyl-xanthin (H. Biltz) **134**, 327.

$C_{11}H_{14}OS$ Tertiär-butyl-thiobenzoat (H. Rheinboldt u. Mitarb.) **134**, 275.

— 11 IV —

$C_{11}H_9O_3N_2Br$ N,N'-Phenyl-methyl-5-brombarbitursäure (B. Hepner) **134**, 253.

$C_{11}H_{12}O_5N_2S$ Tertiär-butyl-3,5-dinitro-thiobenzoat (H. Rheinboldt u. Mitarb.) **134**, 275.

$C_{11}H_{13}O_6N_4Cl$ 3,9-Dimethyl-7-acetyl-4-chlor-5-acetoxyl-4,5-dihydro-harnsäure (H. Biltz) **134**, 341.

C_{12}-Gruppe

$C_{12}H_{12}O_9$ 4,5-Dicarbomethoxy-3-methylgallussäure (F. Mauthner) **133**, 121.

$C_{12}H_{17}N$ o-Cyclohexylanilin (O. Neunhoeffer) **133**, 108.

$C_{12}H_{18}O_4$ 1,1'-Bicyclopropan-2,2'-dicarbonsäure-diäthylester (E. Müller u. O. Roser) **133**, 296.

$C_{12}H_{26}O_5$ Diäthoxy-ortho-essigsäuretriäthylester (H. Scheibler u. Mitarb.) **133**, 144.

— 12 III —

$C_{12}H_7O_2N$ Oxo-2-[oxa-1-aza-8-phenanthren-dihydrid-1,2] (B. Bobrański) **134**, 155.

$C_{12}H_9O_3P$ Phenyl-o-phenylen-phosphit (L. Anschütz u. H. Walbrecht) **133**, 74.

$C_{12}H_9O_4P$ o-Oxyphenyl-o-phenylen-phosphit (L. Anschütz u. H. Walbrecht) **133**, 70.

$C_{12}H_9N_3Cl_2$ 4,6-(5,6-), (2,6-)Dichlor-pyridin-2-(3-),(4-),aldehyd-phenylhydrazon (Roderich Graf) **134**, 182, 184, 186.

$C_{12}H_{11}O_2N$ Oxo-2-[oxa-1-aza-8-hexahydro-1,2,5,6,7,8-phenanthren (B. Bobrański) **134**, 156.

$C_{12}H_{11}O_3P$ o-(m-,p-)Tolyl-o-phenylen-phosphit (L. Anschütz u. H. Walbrecht) **133**, 77.

$C_{12}H_{11}O_8Cl$ 4,5-Dicarbomethoxy-3-methylgallussäurechlorid (F. Mauthner) **133**, 123.

$C_{12}H_{11}O_4N_3$ 1-Methyl-3-phenyl-5-formyl-amino-barbitursäure (B. Hepner) **134**, 253.

$C_{12}H_{13}O_2N_3$ Oxymethylentetralon-semicarbazon (K. v. Auwers u. Chr. Wiegand) **134**, 91.

$C_{12}H_{15}O_2N$ o-(p-)Nitrocyclohexylbenzol (O. Neunhoeffer) **133**, 107.

$C_{12}H_{18}O_4N_4$ 5,5'-Bipyrazolin-3,3'-Dicarbonsäure-diäthylester (E. Müller u. O. Roser) **133**, 303.

$C_{12}H_{19}O_4N_5$ 3,9-Dimethyl-4-piperidyl-5-oxy-4,5-dihydroharnsäure (H. Biltz) **134**, 349.

— 12 IV —

$C_{12}H_6O_2NCl_3$ 4,5,6-Trichlor-picolinsäure-phenylester (Roderich Graf) **133**, 48.

$C_{12}H_6O_2N_4Cl_4$ Sek. Di-(4,6-dichlor-picolinsäure)-hydrazid (Roderich Graf) **133**, 40.

$C_{12}H_8O_2NCl$ 5-Chlor-pyridin-2-carbonsäure-phenylester (Roderich Graf) **133**, 33.

$C_{12}H_9O_3SP$ Phenyl-o-phenylen-thio-phosphat (L. Anschütz u. H. Walbrecht) **133**, 80.

C_{13}-Gruppe

$C_{13}H_{10}N_6$ Phenyl-4-benzolazo-5-tetrazol (R. Stollé) **134**, 298.
$C_{13}H_{11}N_7$ [Phenyl]-[Phenyl-1-tetrazolyl-5]-triazen (R. Stollé) **134**, 292.
$C_{13}H_{14}O_2$ 5-Phenylpyrazol-3-carbonsäureäthylester (K. v. Auwers u. Chr. Wiegand) **134**, 90.
$C_{13}H_{15}N$ p-Cyclohexylbenzonitril (O. Neunhoeffer) **133**, 109.

— 13 III —

$C_{13}H_{11}O_4P$ o-Methoxyphenyl-o-phenylen-phosphit (L. Anschütz u. H. Walbrecht) **133**, 73.
$C_{13}H_{12}ON_2$ 6-Methyl-nicotinsäure-anilid (Roderich Graf) **133**, 26.
2-Methyl-5-benzoyl-amino-pyridin (Roderich Graf) **133**, 30.
$C_{13}H_{13}ON_3$ N-[6-Methyl-(3-pyridoyl)]-6-methyl-3-amino-pyridin (Roderich Graf) **133**, 27.
$C_{13}H_{14}ON_4$ Symm.-Di-[2-methyl-(5-pyridoyl)]harnstoff (Roderich Graf) **133**, 27.
$C_{13}H_{15}O_3N_5$ p-Äthoxyphenyl-1-diacetyl-amino-5-tetrazol (R. Stollé) **134**, 302.
$C_{13}H_{16}O_2N_2$ N-N'-Methyl-phenyl-C-iso-propyl-hydantoin (B. Hepner) **134**, 254.

— 13 IV —

$C_{13}H_9ON_3Cl_2$ Benzal-4,6-dichlor-picolinsäure-hydrazid (Roderich Graf) **133**, 41.
$C_{13}H_{11}O_3SP$ o-(p)-Tolyl-o-phenylen-thiosulfat (L. Anschütz und H. Walbrecht) **133**, 80.
$C_{13}H_{11}O_4SP$ o-Methoxyphenyl-phenylen-thiophosphat (L. Anschütz und H. Walbrecht) **133**, 80.
$C_{13}H_{15}O_2N_2Br$ C-Brom-C-isopropyl-N,N'-phenyl-methyl-hydantoin (B. Hepner) **134**, 254.

C_{14}-Gruppe

$C_{14}H_{10}N_{10}$ Diphenyl-1,1'-azo-5,5'-tetrazol (R. Stollé) **134**, 292.
$C_{14}H_{11}N_5$ Phenyl-1-benzylidenamino-5-tetrazol (R. Stollé) **134**, 289.
$C_{14}H_{12}O_4$ 3,4-Dioxy-5-methoxy-benzophenon (F. Mauthner) **133**, 128.
$C_{14}H_{12}N_6$ Phenyl-1-benzylidenhydrazino-5-tetrazol (R. Stollé) **134**, 290.
$C_{14}H_{12}N_{10} \cdot 2C_2H_5OH$ Diphenyl-1,1'-hydrazo-5,5'-tetrazol (+2 Mol Krystallalkohol) (R. Stollé) **134**, 293.
$C_{14}H_{14}S$ Butyl-benzyl-sulfid, tert. (H. Rheinboldt u. Mitarb.) **134**, 273.

— 14 III —

$C_{14}H_6O_2Br_2$ 3,(6?)-Dibromphenanthrenchinon (J. Schmidt u. M. Eitel) **134**, 173.
$C_{14}H_7O_2N$ 3,(6?)-Dibrom-phenanthrenchinon-monoxim (J. Schmidt u. M. Eitel) **134**, 175.
$C_{14}H_7O_2Br$ 3-Bromphenanthrenchinon (J. Schmidt u. M. Eitel) **134**, 171.
$C_{14}H_8N_{10}Cl$ Di-p-chlorphenyl-1,1'-azo-5,5'-tetrazol (R. Stollé) **134**, 299.
$C_{14}H_{10}ON_2$ Phenylbenzoylcyanamid (R. Stollé) **134**, 309.
$C_{14}H_{11}O_5P$ o-Acetoxyphenyl-o-phenylenphosphit (L. Anschütz und H. Walbrecht) **133**, 73.
$C_{14}H_{12}O_3N_2$ 1-Acetyl-dihydronaphtho-pyrazol-3-carbonsäure (K. v. Auwers u. F. Enbergs) **134**, 105.
$C_{14}H_{13}ON_3$ Benzal-6-methyl-nicotinsäure-hydrazid (Roderich Graf) **133**, 24.

$C_{14}H_{13}NO_4$ 3,4-Dioxy-5-methoxy-benzophenonoxim (F. Mauthner) **133**, 128.

$C_{14}H_{14}O_2N_2$ Dihydronaphtho-pyrazol-3(5)-carbonsäure-äthylester (K. v. Auwers u. F. Enbergs) **134**, 100.

$C_{14}H_{14}O_2N_4$ Sek.-Di-(6-methyl-nicotinsäure)-hydrazid (Roderich Graf) **133**, 25.

— 14 IV —

$C_{14}H_5O_6N_2Br$ Dinitro-3-brom-phenanthrenchinon (J. Schmidt und M. Eitel) **134**, 173.

$C_{14}H_8O_2NBr$ 3-Brom-phenanthrenchinon-monoxim (J. Schmidt und M. Eitel) **134**, 172.

$C_{14}H_{12}ON_3Cl$ o-Chlorbenzal-6-methyl-nicotinsäure-hydrazid (Roderich Graf) **133**, 24.

$C_{14}H_{13}O_8SbCl_6$ Dimethylpyron-Benzoylchlorid-Antimonpentachlorid (H. Meerwein u. H. Maier-Hüser) **134**, 69.

$C_{14}H_{15}O_3N_2Br$ 5-Brom-5-isopropyl-N, N′-methyl-phenyl-barbitursäure (B. Hepner) **134**, 253.

C_{15}-Gruppe

$C_{15}H_{12}N_2$ 2-Phenyl-4′-amino-chinolin (Hanns John) **133**, 18.

— 15 III —

$C_{15}H_9O_2Br$ 2-Bromphenanthren-9-carbonsäure (H. Berger) **133**, 348.

$C_{15}H_{14}O_4N_2$ 1-Carbäthoxy-dihydronaphtho-pyrazol-3-carbonsäure (K. v. Auwers u. F. Enbergs) **134**, 106.

$C_{15}H_{15}O_3N_3$ Vanillal-6-methyl-nicotinsäure-hydrazid (Roderich Graf) **133**, 24.

$C_{15}H_{17}O_5N_5$ 3,9-Dimethyl-7-acetyl-4-anilino-5-oxy-4,5-dihydroharnsäure (H. Biltz) **134**, 350.

— 15 IV —

$C_{15}H_9O_2N_3Br_2$ 3,(6?)-Dibrom-phenanthrenchinon-Mono-Semicarbazon (J. Schmidt u. M. Eitel) **134**, 175.

$C_{15}H_{12}O_2NBr$ trans-α-m-Bromphenyl-o-aminozimtsäure (H. Berger) **133**, 347.

$C_{15}H_{10}O_2N_3Br$ 5-Brom-phenanthrenchinon-Mono-Semicarbazon (J. Schmidt u. M. Eitel) **134**, 172.

C_{16}-Gruppe

$C_{16}H_{11}O_3N$ 2-Phenyl-3-oxy-chinolin-4-carbonsäure (H. John) **133**, 261.

$C_{16}H_{12}ON_2$ 2-Phenyl-chinolin-4′-carbonsäure-amid (Hanns John) **133**, 15.
Oxy-6-chinolinaldehyd-5-anil (B. Bobrański) **134**, 148.

$C_{16}H_{13}ON_3$ 2-Phenyl-chinolin-4′-carbonsäure-hydrazid (Hanns John) **133**, 17.
Oxy-6-chinolinaldehyd-5-phenylhydrazon (B. Bobrański) **134**, 147.

$C_{16}H_{14}ON_2$ 1,2-Diketo-tetrahydro-naphthalin-2-Phenylhydrazon (K. v. Auwers u. Chr. Wiegand) **134**, 92.

$C_{16}H_{14}O_2N_{10}$ Di-o-methoxyphenyl-1,1′-azo-5,5′-tetrazol (R. Stollé) **134**, 301.

$C_{16}H_{16}N_6O$ p-Äthoxyphenyl-1-benzal-hydrazino-5-tetrazol (R. Stollé) **134**, 302.

— 16 IV —

$C_{16}H_8O_3NBr_3$ 2-Phenyl-3-oxy-4′, 6, 8-tribrom-chinolin-4-carbonsäure (H. John) **133**, 271.

$C_{16}H_9O_3NCl_2$ 2-Phenyl-3-oxy-4′, 6-dichlor-chinolin-4-carbonsäure (H. John) **133**, 268.

$C_{16}H_9O_3NBr_2$ 2-Phenyl-3-oxy-6,8-(4′, 6-)dibromchinolin-4-carbonsäure (H. John) **133**, 264, 269.

$C_{16}H_9O_3NJ_2$ 2-Phenyl-3-oxy-4′, 6-dijod-chinolin-4-carbonsäure (H. John) **133**, 269.

$C_{16}H_{10}ONCl$ 2-Phenyl-chinolin-4′-carbonsäure-chlorid (Hanns John) **133**, 13.

$C_{16}H_{10}O_3NCl$ 2-Phenyl-3-oxy-6-(4′-)chlor-chinolin-4-carbonsäure (H. John) **133**, 262, 265.

$C_{16}H_{10}O_3NBr$ 2-Phenyl-3-oxy-6-(4′-)brom-chinolin-4-carbonsäure (H. John) **133**, 263, 266.

$C_{16}H_{10}O_3NJ$ 2-Phenyl-3-oxy-6-(4′-)jod-chinolin-4-carbonsäure (H. John) **133**, 262, 266.

— 16 V —

$C_{16}H_9O_3NClJ$ 2-Phenyl-3-oxy-4′-chlor-6-jod-chinolin-4-carbonsäure (H. John) **133**, 270.

$C_{16}H_9O_3NBrJ$ 2-Phenyl-3-oxy-4′-brom-6-jod-chinolin-4-carbonsäure (H John) **133**, 270.

C_{17}-Gruppe

$C_{17}H_{16}$ Isopropylphenanthren (H. Berger) **133**, 335.

— 17 II —

$C_{17}H_{14}N_2$ 3,4-Dihydro-1,2-naphthacridin-amin-14 (H. John) **133**, 192.

— 17 III —

$C_{17}H_{13}ON$ 3-Styryl-5-phenyl-isoxazol (K. v. Auwers und H. Brink) **133**, 163.

$C_{17}H_{13}O_3N$ 2-Phenyl-3-oxy-4′-methyl-chinolin-carbonsäure (H. John) **133**, 267.
2-Phenyl-3-oxy-6-methyl-chinolin-4-carbonsäure (H. John) **133**, 264.

$C_{17}H_{14}O_3N_4$ 1-Methyl-3-phenyl-5-phenylhydrazon-alloxan (B. Hepner) **134**, 252.

$C_{17}H_{15}ON$ Oxymethylentetralonanilid (K. v. Auwers und Chr. Wiegand) **134**, 91.
Dibenzal-aceton-oxim (K. v. Auwers u. H. Brink) **133**, 162.

$C_{17}H_{16}N_2$ 2-Phenyl-4-äthylamino-chinolin (H. John) **133**, 350, 351.

$C_{17}H_{19}N_5O_2$ p-Äthoxyphenyl-1-p-äthoxyphenyl-amino-5-tetrazol (R. Stollé) **134**, 306.

$C_{17}H_{23}O_2N$ 1-Phenyl-1-piperidino-2-acetyl-3-oxo-butan (W. Dilthey und H. Steinborn) **133**, 253.

— 17 IV —

$C_{17}H_{18}O_3N_2Br_4$ 5, 5-Tetra-brom-dipropyl-1-methyl-3-phenyl-barbitursäure (B. Hepner) **134**, 255.

$C_{17}H_{20}O_3N_2Br_2$ 5, 5-Dibrompropyl-n-(iso)-propyl-1-methyl-3-phenyl-barbitursäure (B. Hepner) **134**, 255.

C_{18}-Gruppe

$C_{18}H_{18}$ Reten (H. Berger) **133**, 335.

— 18 III —

$C_{18}H_{12}ON_2$ 3,4-Dihydro-1,2-naphthacridyl-14-i-cyansäure-ester (H. John) **133**, 190.

$C_{18}H_{12}ON_4$ 3,4-Dihydro-1,2-naphtacridin-carbonsäureazid-14 (H. John) **133**, 190.

$C_{18}H_{13}O_2N$ 3,4-Dihydro-1,2-naphthacridin-carbonsäure-14 (H. John) **133**, 178.

$C_{18}H_{14}ON_2$ 3,4-Dihydro-1,2-naphthacridin-carbonsäure-amid-14 (H. John) **133**, 182.

$C_{18}H_{14}O_2N$ 2-Phenyl-chinolin-4′-carbonsäure-äthylester (Hanns John) **133**, 14.

$C_{18}H_{14}O_3N_2$ 1-Methyl-3-phenyl-benzal-barbitursäure (B. Hepner) **134**, 251.

$C_{18}H_{15}ON_3$ 3,4-Dihydro-1,2-naphthacridin-carbonsäure-hydrazid-14 (H. John) **133**, 187.

$C_{18}H_{15}O_3N$ 2-Phenyl-3-oxy-6,8-(4′,6-)dimethyl-chinolin-4-carbonsäure (H. John) **133**, 265, 270.

$C_{18}H_{15}O_4N_3$ Oxymethylentetralon-o-Nitrobenzoyl-hydrazon (K. v. Auwers u. Chr. Wiegand) **134**, 92.

$C_{18}H_{16}O_2N_2$ 2-Phenyl-chinolin-4′-carbonsäure-äthanolamid (Hanns John) **133**, 16.
Oxymethylentetralon-Benzoylhydrazon (K. v. Auwers und Chr. Wiegand) **134**, 92.

$C_{18}H_{16}O_2N_{10}$ Diacetyl-diphenyl-1,1′-hydrazo-5,5′-tetrazol (R. Stollé) **134**, 294.

$C_{18}H_{17}ON$ Oxymethylentetralonmethylanilid (K. v. Auwers u. Chr. Wiegand) **134**, 91.

$C_{18}H_{17}N_2J$ 3,4-Dihydro-1,2-naphthacridin-jodmethylamin-14 (H. John) **133**, 194.

$C_{18}H_{18}O_2N_{10}$ Di-p-äthoxyphenyl-1,1′-azo-5,5′-tetrazol (R. Stollé) **134**, 305.

$C_{18}H_{20}O_2N_{10}$ Di-p-äthoxyphenyl-1,1′-hydrazo-5,5′-tetrazol (R. Stollé) **134**, 306.

— 18 IV —

$C_{18}H_{12}ONCl$ 3,4-Dihydro-1,2-naphthacridin-carbonsäure-chlorid-14 (H. John) **133**, 178.

$C_{18}H_{13}O_2NCl$ 2-Phenyl-chinolin-4′-carbonsäure-β-chloräthylester (Hanns John) **133**, 14.

$C_{18}H_{22}O_6SnCl_6$ Dimethylpyron-Acetylchlorid-Zinntetrachlorid (H. Meerwein u. H. Maier-Hüser) **134**, 71.

C_{19}-Gruppe

$C_{19}H_{15}O_2N$ 3,4-Dihydro-1,2-naphthacridin-carbonsäure-methylester-14 (H. John) **133**, 179.

$C_{19}H_{16}ON_2$ 3,4-Dihydro-1,2-naphthacridin-acetyl-amin-14 (H. John) **133**, 193.

$C_{19}H_{16}O_2N_2$ 1-Benzyl-dihydronaphtho-pyrazol-3-carbonsäure (K. v. Auwers u. F. Enbergs) **134**, 103.

$C_{19}H_{17}O_2N$ 2-Phenyl-chinolin-4′-carbonsäure-n-(-i-)propylester (Hanns John) **133**, 14, 15.

$C_{19}H_{17}O_3N$ 2-Phenyl-3-oxy-2′-4′,6′-trimethyl-chinolin-4-carbonsäure (H. John) **133**, 268.

$C_{19}H_{19}ON$ 2-Phenyl-2′-i-propyl-4′-oxy-5′-methyl-chinolin (H. John und E. Andraschko) **133**, 116.

$C_{19}H_{19}N_2J$ 3,4-Dihydro-1,2-naphthacridin-jodäthyl-amin-14 (H. John) **133**, 194.

C_{20}-Gruppe

$C_{20}H_{14}N_{10}$ Di-α-naphthyl-1,1′-azo-5,5′-tetrazol (R. Stollé) **134**, 307.

— 20 III —

$C_{20}H_{10}N_2Br_2$ 3,(6?)-Dibrom-phenanthro-phenazin (J. Schmidt u. M. Eitel) **134**, 175.

$C_{20}H_{11}N_2Br$ 3-Brom-phenanthro-phenazin (J. Schmidt u. M. Eitel) **134**, 172.

$C_{20}H_{14}O_2N_4$ Oxy-6-chinolinaldehyd-5-aldazin (B. Bobrański) **134**, 148.

$C_{20}H_{18}ON_2$ 3,4-Dihydro-1,2-naphthacridoyl-äthylamin-14 (H. John) **133**, 183.

$C_{20}H_{18}O_2N_2$ 3,4-Dihydro-1,2-naphthacridoyl-β-amino-äthyl-alkohol-14 (H. John) **133**, 183.

3,4-Dihydro-1,2-naphthacridyl-urethan-14 (H. John) **133**, 192.

1-Phenyl-dihydronaphtho-pyrazol-3-carbonsäure-äthylester (K. v. Auwers u. F. Enbergs) **134**, 104.

$C_{20}H_{19}O_3N$ 2-Phenyl-2′-i-propyl-4′-oxy-5′-methyl-chinolin-4-carbonsäure (H. John u. E. Andraschko) **133**, 114.

$C_{20}H_{20}ON_2$ 2-Phenyl-chinolin-4′-carbonsäure-diäthylamid (Hanns John) **133**, 15.

$C_{20}H_{21}ON$ 2-Phenyl-2′-i-propyl-4′-oxy-5′,4-dimethyl-chinolin (H. John u. E. Andraschko) **133**, 118.

$C_{20}H_{23}ON$ 1-Piperidino-2,3-diphenyl-3-oxo-propan (W. Dilthey u. H. Steinborn) **133**, 253.

— 20 IV —

$C_{20}H_{16}O_2NCl$ 3,4-Dihydro-1,2-naphthacridin-carbonsäure-β-chloräthylester-14 (H. John) **133**, 179.

$C_{20}H_{18}O_3NBr$ 2-Phenyl-2′-i-propyl-4′-oxy-5′-methyl-6-bromchinolin-4-carbonsäure (H. John u. E. Andraschko) **133**, 117.

C_{21}-Gruppe

$C_{21}H_{18}O_3$ 1,3,3-Triphenyl-3-oxy-propandion (J. Salkind u. V. Teterin) **133**, 215.

$C_{21}H_{19}N_5$ Phenyl-1-dibenzylamino-5-tetrazol (R. Stollé) **134**, 290.

— 21 III —

$C_{21}H_{18}O_2N_2$ 3,4-Dihydro-1,2-naphthacridin-diacetyl-amin-14 (H. John) **133**, 194.

$C_{21}H_{18}O_3N_2$ 3,4-Dihydro-1,2-naphthacridoyl-urethan-14 (H. John) **133**, 184.

$C_{21}H_{19}ON_3$ 3,4-Dihydro-1,2-naphthacridin-carbonsäure-iso-propylidenhydrazid (H. John) **133**, 188.

$C_{21}H_{19}O_2N$ 3,4-Dihydro-1,2-naphthacridin-carbonsäure-n-(i-)propylester-14 (H. John) **133**, 180.

$C_{21}H_{20}O_4N_2$ α-Tetralon-oxalester-Benzoylhydrazon (K. v. Auwers u. F. Enbergs) **134**, 105.

$C_{21}H_{21}O_3N$ 2-Phenyl-2′-i-propyl-4-oxy-5′-methyl-chinolin-4-carbonsäure-methylester (H. John u. E. Andraschko) **133**, 116.

2-Phenyl-3-oxy-2′,4′,6′,6,8-pentamethyl-chinolin-4-carbonsäure (H. John) **133**, 272.

C_{22}-Gruppe

$C_{22}H_{14}N_{10}$ Di-β-naphthyl-1,1′-azo-5,5′-tetrazol (R. Stollé) **134**, 308.

— 22 III —

$C_{22}H_{15}O_3N$ 2-Diphenyl-3-oxy-chinolin-4-carbonsäure (H. John) **133**, 267.

$C_{22}H_{16}O_3N_2$ 4-(2-Phenyl-chinolyl)-1-amino-4-oxy-5-benzoesäure (H. John) **133**, 353.

$C_{22}H_{17}O_2N_3$ (3,4-Dihydro-1,2-naphthacridoyl-14)-3-methyl-pyrazolon-5′ (H. John) **133**, 190.

$C_{22}H_{21}O_2N$ 3,4-Dihydro-1,2-naphthacridin-carbonsäure-i-butylester (H. John) **133**, 181.

$C_{22}H_{22}ON_2$ 3,4-Dihydro-1,2-naphthacridoyl-diäthyl-amid-14 (H. John) **133**, 184.

$C_{22}H_{25}O_2N$ 1-Phenyl-1-piperidino-2-benzoyl-3-oxo-butan (W. Dilthey u. H. Steinborn) **133**, 254.

— 22 IV —

$C_{22}H_{14}O_3NBr$ 2-Diphenyl-3-oxy-6-brom-chinolin-4-carbonsäure (H. John) **133**, 271.

$C_{22}H_{22}ONCl$ 1-(α-1-Piperidyl-[o]-chlorbenzyl)-2-naphthol (W. Dilthey u. H. Steinborn) **133**, 256.

C_{23}-Gruppe

$C_{23}H_{17}ON_3$ Benzyliden-(2-phenyl-chinolin-4′-carbonsäure)-hydrazid (Hanns John) **133**, 17.

$C_{23}H_{20}ON_2$ 2-Phenyl-4-(p)-phenetidino-chinolin (H. John) **133**, 351.

$C_{23}H_{21}N_3$ 2-Phenyl-4-dimethyl-(p)-phenylendiamino-chinolin (H. John) **133**, 352.

$C_{23}H_{23}O_2N$ 3,4-Dihydro-1,2-naphthacridin-carbonsäure-dimethyläthylmethylester-14 (H. John) **133**, 181.

$C_{23}H_{23}O_3N$ 1-(α-1-Piperidyl-3,4-dioxymethylenbenzyl)-2-naphthol (W. Dilthey u. H. Steinborn) **133**, 255.

$C_{23}H_{24}ON_2$ 3,4-Dihydro-1,2-naphthacridoyl-i-amylamin-14 (H. John) **133**, 185.

$C_{23}H_{25}O_2N$ 1-(α-1-Piperidyl-[p]-methoxybenzyl)-2-naphthol (W. Dilthey u. H. Steinborn) **133**, 255.

C_{25}-Gruppe

$C_{25}H_{19}ON_3$ 3,4-Dihydro-1,2-naphthacridin-carbonsäure-benzyliden-hydrazid (H. John) **133**, 189.

$C_{25}H_{19}O_2N$ 3,4-Dihydro-1,2-naphthacridin-carbonsäure-benzylester-14 (H. John) **133**, 182.

C_{26}-Gruppe

$C_{26}H_{21}ON_3$ 3,4-Dihydro-1,2-naphthacridin-carbonsäure-methyl-benzyliden-hydrazid (H. John) **133**, 189.

$C_{26}H_{27}ON$ 1,2,3-Triphenyl-1-piperidino-3-oxo-propan (W. Dilthey u. H. Steinborn) **133**, 251.

C_{27}-Gruppe

$C_{27}H_{20}O_2$ Benzalbis-β-naphthol (W. Dilthey u. H. Steinborn) **133**, 255.

— 27 III —

$C_{27}H_{23}ON_3$ 3,4-Dihydro-1,2-naphthacridin-carbonsäure-äthyl-benzylidenhydrazid (H. John) **133**, 189.

$C_{27}H_{29}O_2N$ 1-(4-Methoxyphenyl)-1-piperidino-2,3-diphenyl-3-oxo-propan (W. Dilthey u. H. Steinborn) **133**, 252.

C_{28}-Gruppe

$C_{28}H_{20}O$ 2,3,4,5-Tetraphenyl-furan (J. Salkind u. V. Teterin) **133**, 209.

$C_{28}H_{20}O_2$ Dibenzoylstilben (J. Salkind u. V. Teterin) **133**, 210.

$C_{28}H_{22}O_2$ 2,3,5,5-Tetraphenyl-2-oxy-2,5-dihydrofuran (J. Salkind u. V. Teterin) **133**, 212.

$C_{28}H_{22}O_4$ 2,3,5,5-Tetraphenyl-2,3-dioxy-4-keto-tetrahydrofuran (J. Salkind u. V. Teterin) **133**, 215.
Diphenyl-dibenzoyl-äthylenglykol (J. Salkind u. V. Teterin) **133**, 216.

$C_{28}H_{24}O$ 1,1,3,4-Tetraphenyl-1-oxy-2-buten-4-on-hydrazon (J. Salkind u. V. Teterin) **133**, 214.

$C_{28}H_{24}O_4$ 2,3,5,5-Tetraphenyl-2,3,4-trioxy-tetrahydrofuran (J. Salkind u. V. Teterin) **133**, 218.

— 28 III —

$C_{28}H_{18}OBr_2$ Dibromlepiden (J. Salkind u. V. Teterin) **133**, 196, 208.

$C_{28}H_{18}O_2Br_2$ Dibromdibenzoylstilben (J. Salkind u. V. Teterin) **133**, 208.

$C_{28}H_{21}OBr_3$ 2,3,5,5-Tetraphenyl-2,3,4-tribrom-tetrahydro-furan (J. Salkind u. V. Teterin) **133**, 207.

$C_{28}H_{21}OBr_5$ 2,3,5,5-Tetraphenyl-2,3,4-tribrom-tetrahydro-furan-dibromid (J. Salkind u. V. Teterin) **133**, 205.

$C_{28}H_{23}O_2N$ 1,1,3,4-Tetraphenyl-1-oxy-2-buten-4-on-oxim (J. Salkind u. V. Teterin) **133**, 213.

$C_{28}H_{23}O_3N$ 1-(3,4-Methylendioxyphenyl)-1-phenylamino-2,3-diphenyl-3-oxo-propan (W. Dilthey u. H. Steinborn) **133**, 251.

$C_{28}H_{23}O_3Br$ 2,2,5,5-Tetraphenyl-2,3-dioxy-4-brom-tetrahydrofuran (J. Salkind u. V. Teterin) **133**, 217.

$C_{28}H_{25}O_2N$ 1-(4-Methoxyphenyl)-1-phenylamino-2,3-diphenyl-3-oxo-propan (W. Dilthey u. H. Steinborn) **133**, 251.

$C_{28}H_{34}ON_2$ 3,4-Dihydro-1,2-naphthacridoyl-i-diamylamin-14 (H. John) **133**, 185.

— 28 IV —

$C_{28}H_{26}O_3SnCl_6$ Dimethylpyron-Benzoylchlorid-Zinntetrachlorid (H. Meerwein u. H. Maier-Hüser) **134**, 71.

C_{29}-Gruppe

$C_{29}H_{24}O_2$ 2,3,5,5-Tetraphenyl-2-oxy-2,5-dihydrofuran-methyläther (J. Salkind u. V. Teterin) **133**, 210.

— 29 III —

$C_{29}H_{26}O_2N_3$ 1,1,3,4-Tetraphenyl-1-oxy-2-buten-4-on-semicarbazon (J. Salkind u. V. Teterin) **133**, 213.

C_{30}-Gruppe

$C_{30}H_{26}O_2$ 2,3,5,5-Tetraphenyl-2-äthoxy-2,5-Dihydrofuran (J. Salkind u. V. Teterin) **133**, 199.
2,3,5,5-Tetraphenyl-2-oxy-2,5-dihydrofuran-äthyläther (J. Salkind u. V. Teterin) **133**, 210.

C_{32}-Gruppe

$C_{32}H_{26}N_4$ N,N'-Bis-(2-phenyl-4-chinolyl)-äthylamin (H. John) **133**, 354.

C_{33}-Gruppe

$C_{33}H_{22}O_3N_4$ N,N'-Bis-(2-phenyl-chinolin-4'-carbonsäure)-harnstoff (Hanns John) **133**, 16.

C_{35}-Gruppe

$C_{35}H_{26}ON_4$ N,N'-Bis-(3,4-Dihydro-1,2-naphthacridyl-14)-harnstoff (H. John) **133**, 191.

C_{38}-Gruppe

$C_{38}H_{30}O_2N_4$ N,N'-Bis-(3,4-dihydro-1,2-naphthacridoyl-14)-äthylendiamin (H. John) **133**, 186.

Bericht über den VIII. Internationalen Kongreß für wissenschaftliche und angewandte Photographie Dresden 1931

Herausgegeben im Auftrage des Deutschen Kongreß-Ausschusses von Prof. Dr. **John Eggert** und Dr. **A. v. Biehler,** Wolfen. VIII, 445 Seiten mit 271 Abbildungen im Text und 2 Tafeln. 1932. Geb. RM. 30.—

Der Kongreß, an dem die bekanntesten Fachvertreter des In- und Auslandes teilgenommen haben, fand vom 3.—8. August 1931 in Dresden statt, und hat damit zum ersten Male auf deutschem Boden getagt. Über die auf diesem Kongreß gehaltenen Vorträge, über die Beschlüsse, die der Kongreß auf dem Gebiete der Sensitometrie und Kinematographie gefaßt hat, soll der vorliegende Bericht, der 86 Einzelvorträge enthält, Zeugnis ablegen. Von den behandelten Fragen sind in erster Linie zu nennen: Latentes Bild, Sensitometrie, Photographische Emulsionen und deren Entwicklung, Kinematographie einschließlich Ton- und Farbenfilm, Anwendung der Photographie in Wissenschaft und Technik, Spezielle physikalische Anwendungen der Photographie, Photographische Farbstoffe und Farbenphotographie, Röntgenphotographie, Geschichte der Photographie und künstlerische Photographie.

Auf die am Schluß des Bandes befindliche Farbtafel, die in Originalproben über die heute wichtigsten Verfahren der Farbkinematographie unterrichtet, sei besonders hingewiesen.

Handbuch der physikalischen Optik

Zwei Bände. Bearbeitet von vielen Fachgelehrten. Herausgegeben von Professor Dr. **E. Gehrcke,** Berlin.

(Früher: „Winkelmanns Handbuch der Physik" 2. Auflage, Bd. VI, 2. Teil)

BAND I: X, 957 Seiten mit 363 Abbildungen im Text. 1927. gr. 8°.
RM. 80.—, geb. RM. 84.—
abzgl. 10% Notnachlaß = RM. 72.—, geb. RM. 75.60

BAND II: X, 1104 Seiten mit 368 Abbildungen im Text und 3 Tafeln. 1928. gr. 8°. RM. 107.—, geb. RM. 111.—
abzgl. 10% Notnachlaß = RM. 96.30, geb. RM. 99.90

Einbanddecken in Ganzleinen zu Band I und II je RM. 2.—

Jeder komplette Band ist einzeln zu beziehen.

Zentralzeitung für Optik und Mechanik: Wie es nicht anders sein kann, entspricht auch dieses neue Werk dem ausgezeichneten Ruf des Winkelmann'schen Handbuches, das sich der mathematischen Hilfsmittel soweit bedient, als es zum Verständnis des Ganzen notwendig ist.

So ist ein Werk entstanden, das der deutschen Wissenschaft, den Verfassern, dem Herausgeber und dem Verlage zu hoher Ehre gereicht. Auf die ausgezeichnete Ausstattung des Buches besonders hinzuweisen, ist eine Ehrenpflicht des Berichterstatters. H. H.

Die Naturwissenschaften: Anlage und Form entsprechen dem alten Winkelmann'schen Handbuch und der guten Tradition des Verlages: Der klare Druck auf schönem Papier, viele große Abbildungen, übersichtliche Strichzeichnungen und gute photographische Wiedergaben von Apparaten, all das fällt beim ersten Aufschlagen des Werkes angenehm in die Augen. Auch ist wie früher eine sehr weitgehende Parzellierung des großen Gebietes erfolgt, so daß das Titelblatt die stattliche Anzahl von 40 Bearbeitern, teils der Wissenschaft, teils der Technik angehörend, anzeigt. Walther Gerlach, Tübingen.

JOHANN AMBROSIUS BARTH / VERLAG / LEIPZIG